



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Rozprawa doktorska

Biowęgle wytwarzane metodami
termochemicznej konwersji biomasy
do zastosowań sorpcyjnych,
energetycznych i nawozowych

Autor: mgr inż. Jakub Mokrzycki

Promotor: dr hab. inż. Piotr Rutkowski, prof. uczelni

Wrocław 2020

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

W tym miejscu, chciałbym złożyć serdeczne podziękowania wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy doktorskiej.

Przed wszystkim dziękuję mojemu Promotorowi dr hab. inż. Piotrowi Rutkowskiemu, za nieocenione wsparcie merytoryczne, cierpliwość, wskazówki oraz szansę, dzięki której mogłem zrealizować ten projekt w ciągu zaledwie 2 lat.

Dziękuję dr hab. inż. Izabeli Michalak za pomoc w przygotowaniu pierwszych artykułów naukowych, wsparcie merytoryczne i dobre słowo.

Dziękuję dr hab. inż. Ewie Lorenc-Grabowskiej za wsparcie merytoryczne i dyskusję wyników.

Dziękuję wszystkim Koleżankom, Kolegom i Pracownikom mojej Katedry za życzliwą atmosferę pracy.

Dziękuję moim Rodzicom, Elżbiecie i Piotrowi, którzy włożyli trud w wychowanie mnie i umożliwili studiowanie.

Dziękuję Państwu Kazimierze oraz Waldemarowi Fedyna za przekazanie materiału do badań oraz życzliwość.

Dziękuję moim Przyjaciołom za ich słowa otuchy.

Wreszcie, chciałem podziękować osobie, bez której wsparcia i cierpliwości ta praca nie mogłaby powstać – mojej narzeczonej dr inż. Monice Fedyna.

Spis treści

1. Część literaturowa.....	6
1.1. Biomasa roślinna.....	6
1.1.1. Skład chemiczny biomasy roślinnej	7
1.1.1.1. Celuloza	7
1.1.1.2. Hemiceluloza	8
1.1.1.3. Lignina	9
1.1.1.4. Substancja mineralna	11
1.2. Termochemiczne metody konwersji biomasy roślinnej	11
1.2.1. Toryfikacja.....	12
1.2.2. Piroliza	15
1.2.3. Procesy hydrotermalne	19
1.2.4. Zgazowanie	23
1.2.5. Spalanie.....	24
1.3. Główne kierunki zastosowań biowęgla otrzymanych w procesach toryfikacji i pirolizy	25
1.3.1. Biowęgle jako adsorbenty jonów metali ciężkich	25
1.3.2. Biowęgle jako prekursory węgla aktywnych	29
1.3.2.1. Preparatyka węgla aktywnych.....	30
1.3.2.1.1. Aktywacja fizyczna.....	30
1.3.2.1.2. Aktywacja chemiczna	31
1.3.2.2. Węgle aktywne jako adsorbenty izoproturonu	33
1.3.3. Biowęgle do celów energetycznych	34
1.3.4. Biowęgle jako stymulatory wzrostu roślin	36
2. Cele i zakres pracy doktorskiej	38
3. Część badawcza	39
3.1. Materiały badawcze	40

3.1.1. Alga słodkowodna (<i>Cladophora glomerata</i> L.)	40
3.1.2. Miskant olbrzymi (<i>Miscanthus giganteus</i> L.).....	41
3.1.3. Olsza czarna (<i>Alnus glutinosa</i> L.).....	41
3.1.4. Ostropest plamisty (<i>Silybum marianum</i> L.).....	42
3.1.5. Pomidor zwyczajny (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)	42
3.1.6. Rogatek sztywny (<i>Ceratophyllum demersum</i> L.)	43
3.2. Termochemiczna konwersja biomasy – toryfikacja oraz piroliza	43
3.3. Metody charakterystyki badanych materiałów	44
3.3.1. Zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny	44
3.3.2. Analiza techniczna.....	46
3.3.2.1. Zawartość wilgoci.....	46
3.3.2.2. Zawartość części lotnych	46
3.3.2.3. Zawartość popiołu.....	47
3.3.2.4. Zawartość fixed carbon (FC)	47
3.3.3. Analiza składu elementarnego C,H,N,S	48
3.3.4. Porozymetria rtęciowa	48
3.3.5. Adsorpcja – desorpcja azotu w 77 K	49
3.3.6. Ciepło spalania.....	49
3.3.7. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)	49
3.3.8. Analiza morfologii powierzchni skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM).....	49
3.3.9. pH _{pzc}	49
3.3.10. Badania wytrzymałości.....	50
3.3.11. Oznaczenie składu pierwiastkowego popiołów metodą ICP OES	50
3.4. Badania potencjalnych zastosowań wytworzonych materiałów	51
3.4.1. Adsorpcja jonów Cr(III) – kinetyka oraz statyka procesu adsorpcji	51
3.4.2. Preparatyka węgla aktywnych.....	54
3.4.2.1. Adsorpcja izoproturonu na węglach aktywnych.....	54

3.4.3. Właściwości energetyczne biowęgla	55
3.4.4. Badanie zdolności biowęgla do stymulowania kiełkowania nasion.....	56
4. Wyniki i dyskusja	57
4.1. Charakterystyka surowców	57
4.2. Biowęgle jako adsorbenty jonów Cr(III)	64
4.2.1. Charakterystyka biowęgla	64
4.2.2. Adsorpcja jonów Cr(III)	73
4.3. Biowęgle jako prekursory węgla aktywnych	87
4.3.1. Charakterystyka biowęgla	87
4.3.2. Wpływ temperatury karbonizacji na rozwinięcie powierzchni właściwej (S_{BET}) uzyskanych węgla aktywnych	90
4.3.3. Węgle aktywne jako adsorbenty izoproturonu	98
4.4. Biowęgle do celów energetycznych	111
4.4.1. Charakterystyka biowęgla	111
4.4.2. Zastosowania energetyczne	114
4.5. Biowęgle jako stymulatory wzrostu roślin	116
5. Podsumowanie i wnioski	122
6. Literatura.....	125
7. Dorobek naukowy	141

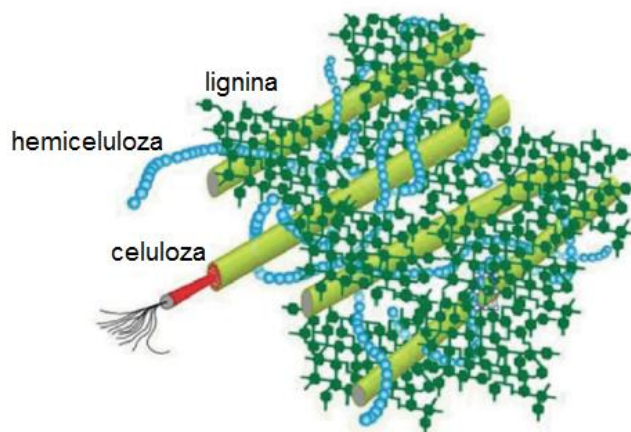
1. Część literaturowa

1.1. Biomasa roślinna

Termin „biomasa roślinna” należy rozumieć jako materiały pochodzenia biologicznego otrzymywane z roślin oraz odpadów z ich przetwarzania [1]. Do najpowszechniej badanych i wykorzystywanych rodzajów biomasy pochodzenia roślinnego można zaliczyć: (i) biomasę drzewną: drewno, wióry, szyszki; (ii) biomasę rolniczą: słoma, kolby kukurydzy; (iii) odpady i produkty roślinne: skorupy orzechów, łupiny owocu kokosa, nasiona roślin oleistych.

Ze względu na różnorodność, rozpowszechnienie oraz dostępność, biomasa roślinna może stanowić źródło surowców dla przemysłu energetycznego oraz chemicznego. Jej bezpośrednie wykorzystanie jako surowca do wytwarzania energii, związków chemicznych lub użytecznych materiałów jest jednak utrudnione ze względu na wysokie zawartości wilgoci oraz substancji mineralnej, a także heterogeniczność. Poddając biomasę przetworzeniu można poprawić jej właściwości fizykochemiczne [2]. Można wyróżnić 3 kierunki przetwarzania biomasy roślinnej: (i) konwersję termochemiczną [3], (ii) konwersję biologiczną (fermentację) [4], oraz (iii) ekstrakcję [5]. Spośród wymienionych metod, konwersja termochemiczna pozwala wytwarzać materiały użyteczne dla branży energetycznej (paliwa stałe, ciekłe oraz gazowe), jak i chemicznej (surowce).

Do głównych składników biomasy roślinnej budujących jej ścianę komórkową należy zaliczyć: celulozę, hemicelulozę oraz ligninę. W zależności od rodzaju biomasy, składniki te występują w różnych proporcjach [6]. Poglądową strukturę biomasy roślinnej przedstawiono na Rys. 1. Dodatkowo, zawsze obok wymienionych powyżej składników występują woda, substancja mineralna, lipidy oraz proteiny.

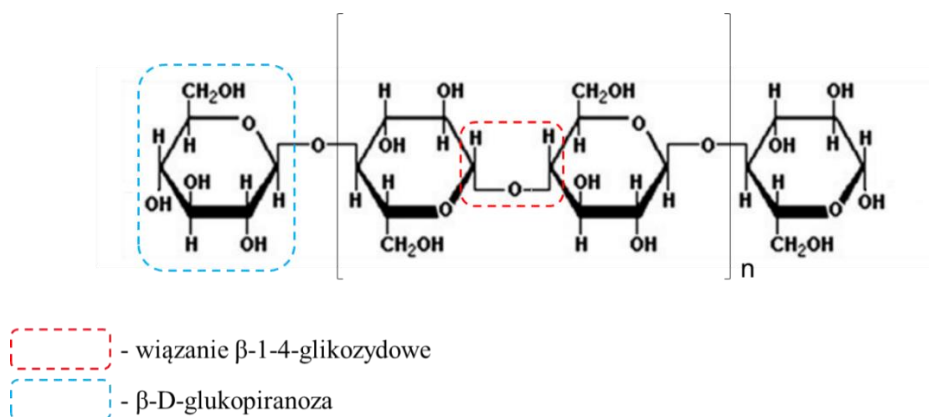


Rys. 1. Struktura biomasy roślinnej [7].

1.1.1. Skład chemiczny biomasy roślinnej

1.1.1.1. Celuloza

Celuloza jest nierozgałęzioną makrocząsteczką, zbudowaną z powtarzających się jednostek (monomerów) β -D-glukopiranozy ($C_6H_{11}O_5$), połączonych ze sobą za pośrednictwem wiązań β -1-4 glikozydowych. Każda kolejna β -D-glukopiranoza w makrocząsteczce jest odwrócona o kąt 180° względem sąsiedniej jednostki [8]. Stopień polimeryzacji makrocząsteczki celulozy waha się od 10000 do 15000 monomerów [9]. Chemiczną strukturę celulozy przedstawiono na Rys. 2. Celuloza jest odporna na hydrolizę (z wyjątkiem procesów katalizy enzymatycznej oraz hydrolizy z udziałem kwasów), działanie silnych alkaliów oraz czynników utleniających [10]. Łańcuchy celulozowe (od 20 do 300) grupują się w mikrofibrele, które łącząc się ze sobą tworzą włókna celulozowe. Makrostruktura mikrofibreli celulozowych jest utrzymywana przez wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe oraz siły Van der Waalsa. Dzięki występowaniu wiązań wodorowych wewnątrz mikrofibreli celulozowych, łańcuch zyskuje liniowość. Dodatkowo, obecność międzyłańcuchowych wiązań wodorowych tworzących się między grupami hydroksylowymi wpływa na uporządkowanie (krystaliczność) lub nieuporządkowanie (amorficzność) w obrębie struktury celulozy, a finalnie na jej właściwości fizykochemiczne [11].

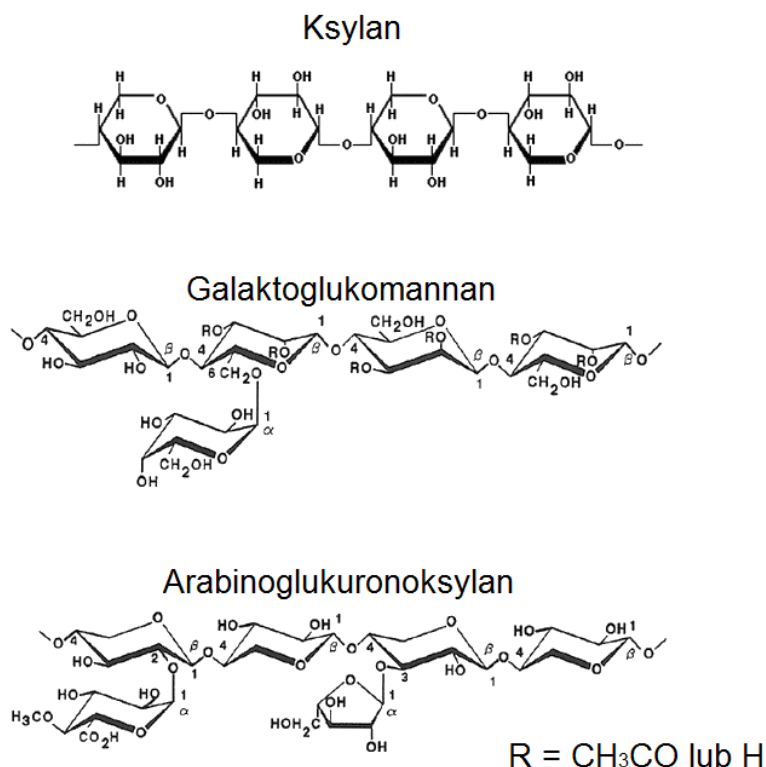


Rys. 2. Chemiczna struktura celulozy [12].

1.1.1.2. Hemiceluloza

W przeciwieństwie do celulozy, hemiceluloza nie jest homogeniczna. Posiada krótkie, rozgałęzione łańcuchy boczne złożone z różnego rodzaju cukrów. Zalicza się do nich: (i) pentozy: ksylozę, ramnozę oraz arabinozę; (ii) heksozy: glukozę, mannozę oraz galaktozę. W jej skład wchodzi także kwasy uronowe: 4-O-metyloglukuronowy, D-glukuronowy oraz D-galaktouronowy. Hemiceluloza może być homopolimerem lub heteropolimerem z krótkimi rozgałęzieniami bocznymi połączonymi wiązaniami: β -1-4 glikozydowym lub rzadziej β -1-3 glikozydowym. Hemiceluloza ma znacznie mniejszy ciężar cząsteczkowy w porównaniu z celulozą. Cukry występujące w jej łańcuchach bocznych mogą łatwo ulegać hydrolizie w wyniku czego hemiceluloza jest hydrofilowa, a także rozpuszczalna w zasadach. Stopień polimeryzacji hemicelulozy jest też dużo niższy niż w przypadku celulozy i waha się od 50 do 300 monomerów [13]. Ksyłan jest najczęściej występującą formą hemicelulozy w roślinach, a jego skład może się różnić między gatunkami roślin oraz ich organami [14,15]. Ksyłan występuje głównie w biomasie pochodzenia rolniczego np. słomie, trawach a także w drewnie drzew liściastych. Oprócz ksyłanu, w drewnie drzew liściastych w małych ilościach (około 2–5 %) występują również glukomannan oraz ksyloglukan. W porównaniu z drewnem drzew liściastych, drewno drzew iglastych zauważalnie różni się składem hemicelulozy. Głównym jej składnikiem jest galaktoglukomannan, który stanowi nawet 10 % hemicelulozy. Ponadto często występuje również arabinoglukuronoksyłan w ilościach około 5–10 % oraz arabinogalaktan [16].

Zawartość hemicelulozy w drewnie drzew iglastych, liściastych oraz w trawach wynosi odpowiednio: 10–15 %, 18–23 % oraz 20–25 % [17]. Oprócz ksylozy, ksylan może zawierać dodatkowo arabinozę, kwas glukuronowy, kwas ferulowy lub kwas p-kumarynowy [18]. Wybrane struktury chemiczne form hemicelulozy przedstawiono na Rys. 3.

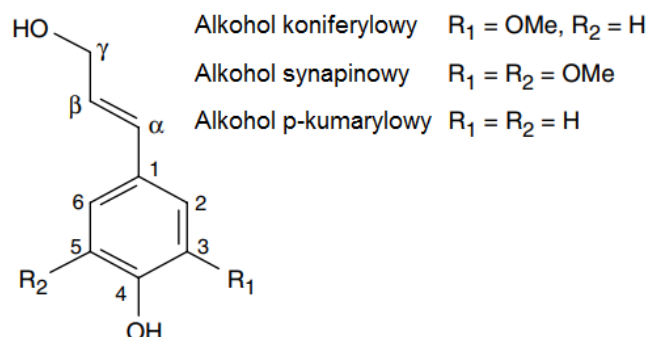


Rys. 3. Chemiczne struktury wybranych form hemicelulozy [18].

1.1.1.3. Lignina

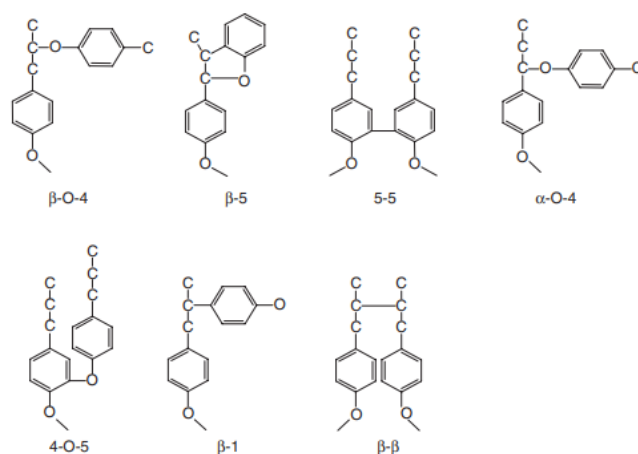
Obok celulozy oraz hemicelulozy, lignina stanowi trzeci kluczowy budulec biomasy roślinnej. Lignina to złożony polimer zbudowany z węglowodorów o charakterze alifatycznym i aromatycznym, tworzący rozbudowane struktury. Jest ona amorficzna, nierozpuszczalna w większości rozpuszczalników oraz hydrofobowa. Lignina posiada grupy karbonylowe ($\text{C}=\text{O}$), hydroksylowe (OH) oraz metoksyłowe (CH_3O). Jednostki strukturalne ligniny są pochodną 4-hydrokso-3-metoksy fenylpropanu [13]. Monomerami budującymi makrocząsteczkę ligniny są: alkohol koniferylowy (G), alkohol synapinowy (S) oraz w małych ilościach alkohol p-kumarylowy (H). Monomery te zawierają grupę fenyłową oraz propylowy łańcuch boczny, stąd też jednostkę aromatyczną budującą ligninę określa się umownie jako

„jednostkę fenylopropylową”. Zasadnicza różnica między jednostkami S, G oraz H, wynika z ilości grup metoksyowych przyłączonych do pierścienia aromatycznego. Struktury alkoholi zostały przedstawione na Rys. 4.



Rys. 4. Struktury chemiczne alkoholu koniferylowego, alkoholu synapinowego oraz alkoholu p-kumarylowego [19].

Ligninie przypisuje się rolę spoiwa pozostałych makropolimerów budujących rośliny (celulozy i hemicelulozy) [18]. Wiązania, które występują w makrocząsteczce ligniny to: β -O-4, β -5, 5-5', α -O-4, 4-O-5, β -1', β - β . Przykłady połączeń dla poszczególnych wiązań w makrocząsteczce ligniny przedstawiono na Rys. 5. Najczęściej występującymi typami połączeń w ligninie drewna drzew liściastych i iglastych są wiązania: β -O-4, β -5, 5-5', które stanowią około 79–85 % wszystkich wiązań. Z powodu dużej liczby połączeń między jednostkami budulcowymi ligniny, wynikającej z różnej dystrybucji składników, trudno jest ustalić jej wzór strukturalny. W drewnie drzew iglastych dominującą jednostką budującą ligninę (około 90–95 %) jest alkohol koniferylowy, natomiast w drewnie drzew liściastych alkohol synapinowy (50–75 %). W trawach jednostki S oraz G występują w zbliżonych ilościach (około 25–50%), podczas gdy alkohol p-kumarylowy (H) stanowi około 10–25 % [20].



Rys. 5. Wiązania występujące w makrocząsteczce ligniny [19].

1.1.1.4. Substancja mineralna

Ze względu na potencjalne zastosowania biomasy pochodzenia roślinnego np. do produkcji paliw, należy też zwrócić uwagę na występującą w niej substancję mineralną. Zawartość oraz rodzaj substancji mineralnej w biomacie roślinnej znacząco różni się między poszczególnymi gatunkami. Drewno oraz łupiny owocu kokosa zawierają jej małe ilości, często nie przekraczające 1 % mas. Natomiast w przypadku łupin orzechów, słomy lub traw, ilości te mogą sięgać nawet 25 % mas. Pierwiastki wchodzące w skład substancji mineralnej są to głównie: Si, Ca, K, Na oraz Mg, a w mniejszych ilościach również: S, P, Fe, Mn oraz Al. Występują one w formie tlenków, węglanów, chlorków, siarczanów oraz fosforanów [21]. Znajomość składu chemicznego substancji mineralnej jest istotna jako, że może ona mieć działanie korozyjne na instalację chemiczną lub wpływać na przebieg procesów termochemicznej konwersji. Podczas procesów spalania, obecność chloru, może powodować korozję, a w konsekwencji prowadzić do uszkodzenia kotłów. Obecność siarki natomiast, przyczynia się do zwiększania emisji tlenków siarki (SO_x), dlatego też należy stosować surowce o jej niskiej zawartości [22].

1.2. Termochemiczne metody konwersji biomasy roślinnej

Do procesów termochemicznej konwersji zalicza się: toryfikację, pirolizę, hydrotermalną karbonizację (HTC), hydrotermalne upłynnienie (HTL), zgazowanie oraz spalanie. Podczas wymienionych procesów ma miejsce szereg przemian składników biomasy roślinnej: celulozy, hemicelulozy, ligniny oraz substancji mineralnej, w wyniku czego uzyskiwany jest produkt o zmienionych właściwościach fizykochemicznych. Szczegółowo, etapy oraz mechanizmy procesów omówiono w kolejnych działach.

Na potrzeby niniejszej rozprawy, szczególną uwagę poświęcono procesom toryfikacji oraz pirolizy.

1.2.1. Toryfikacja

Toryfikacja, nazywana również łagodną pirolizą, jest procesem termochemicznej konwersji biomasy, polegającym na poddaniu jej działaniu temperatury w zakresie 200–300 °C, bez dostępu powietrza. Szybkość narostu temperatury nie przekracza zazwyczaj 50 °C·min⁻¹, a czas przebywania w temperaturze końcowej procesu jest nie dłuższy niż 1 godzina. Toryfikacja jest prowadzona w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Jej głównym celem jest uzyskanie produktu stałego nazywanego biowęglem, który względem wyjściowego materiału charakteryzuje się przede wszystkim zwiększoną zawartością pierwiastka C oraz zmniejszoną zawartością wilgoci. Obok produktu stałego (około 70 % mas.) produktami procesu są: (i) produkt gazowy, który może zawierać: wodór (H₂), dwutlenek węgla (CO₂), tlenek węgla (CO) oraz lekkie węglowodory np. metan (CH₄); (ii) produkt ciekły, składający się w dużej mierze z wody, lipidów oraz mieszaniny lekkich związków organicznych: cukrów, kwasów karboksylowych, alkoholi, furanów, ketonów, terpenów (izoprenoidy) [23].

Proces toryfikacji składa się z pięciu głównych etapów. Są to:

- (i) ogrzewanie wstępne, które trwa do momentu osiągnięcia temperatury właściwego suszenia materiału; temperatura biomasy ulega podwyższeniu, a pod koniec etapu zaczyna uwalniać się wilgoć;
- (ii) suszenie wstępne, w którym woda uwalniana jest z materiału z ciągłą szybkością;
- (iii) suszenie właściwe oraz ogrzewanie, w którym temperatura sięga około 200 °C; woda związana fizycznie z biomasą do końca tego etapu jest usuwana; nieznaczny, dodatkowy spadek masy może być związany z uwalnianiem się lekkich związków organicznych np. terpenów;
- (iv) toryfikacja jest etapem właściwej termochemicznej konwersji biomasy; rozpoczyna się powyżej 200 °C i trwa przez czas ogrzewania i przebywania w temperaturze toryfikacji, aż do momentu ponownego spadku temperatury poniżej 200 °C;

- (v) chłodzenie produktu stałego, które ma miejsce poniżej 200 °C; nie dochodzi w nim do ubytku masy, ale można zaobserwować nieznaczne powstawanie par związanych z desorpcją produktów gazowych [24].

Hemiceluloza ulega rozkładowi głównie w zakresie od 225 do 325 °C, celuloza w największym stopniu ulega przemianom termochemicznym w zakresie temperatur 325–375 °C, a lignina – w szerokim zakresie od 150 do 900 °C. Dlatego też temperatura końcowa procesu toryfikacji decyduje o stopniu rozkładu poszczególnych składników biomasy i dystrybucji produktów końcowych [25]. *Chen oraz Kuo* [26] badali proces toryfikacji pod kątem rozkładu trzech głównych składników biomasy. Zaobserwowali, że łagodne warunki toryfikacji (230 °C) nie wpłynęły znacząco na ubytek masy hemicelulozy (zaledwie 2,74 % mas.), a wzrost temperatury toryfikacji do 260 oraz 290 °C spowodował jego zwiększenie odpowiednio do 37,98 oraz 58,33 % mas. Dla celulozy, ubytek masy w temperaturach 230, 260 oraz 290 był zauważalnie niższy niż w przypadku hemicelulozy i wynosił odpowiednio: 1,05; 4,43 oraz 44,82 % mas. a dla ligniny, w temperaturze 290 °C nie przekraczał on 7 % mas.

W Tabeli 1 zestawiono zmiany wybranych właściwości różnego rodzaju biomas pochodzenia roślinnego poddanych procesowi toryfikacji. Jak można zaobserwować temperatura oraz czas prowadzenia toryfikacji znacząco wpływają na właściwości fizykochemiczne uzyskanych biowęgla. Zauważalne różnice między surowcami a otrzymanymi biowęgłami pojawiają się powyżej 250 °C, kiedy to rozpoczynają się przemiany hemicelulozy zawartej w materiałach. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększają się zawartości FC (węgla związanego z produktem stałym), pierwiastka C oraz wartości ciepła spalania (Q_s). Związane jest to z rosnącym stopniem uwęglenia materiału, zmniejszającą się zawartością części lotnych (w tym wilgoci) oraz tlenu (pochodzącego z grup funkcyjnych cukrów). Wydłużenie czasu toryfikacji wpływa na wzrost zawartości pierwiastka C i zwiększenie wartości ciepła spalania, niemniej różnice te w przypadku prowadzenia procesu w tej samej temperaturze nie są duże. Biorąc pod uwagę ekonomikę procesu toryfikacji, opłacalnym jest skrócenie czasu do niezbędnego minimum oraz odpowiedni dobór surowca.

Tabela 1. Wpływ parametrów procesu toryfikacji na zawartości FC, węgla, tlenu oraz wartość ciepła spalania dla wybranych rodzajów biomasy roślinnej.

<i>Biomasa</i>	<i>T, °C</i>	<i>t, min</i>	<i>FC^d, %</i>	<i>C^d, %</i>	<i>O^{diff}, %</i>	<i>Q_s, MJ kg⁻¹</i>	<i>Literatura</i>
bambus	surowiec		14,4	48,6	44,1	19,0	[27]
	250	60	25,1	56,6	35,9	21,0	
	300	60	47,0	69,6	23,6	27,3	
łuska ryżu	surowiec		9,3	43,4	42,1	17,5	[27]
	250	60	22,3	48,1	33,4	17,7	
	300	60	41,2	55,5	17,6	21,5	
eukaliptus	surowiec		15,3	48,7	44,3	19,4	[28]
	240	60	24,5	52,3	40,3	21,8	
	260	60	30,4	55,2	38,4	22,8	
	280	60	36,9	62,5	30,4	25,0	
	280	180	38,2	59,9	32,7	25,9	
wierzba	surowiec		10,7	49,1	39,2	20,0	[29]
	250	30	18,4	50,7	38,0	20,6	
	290	30	20,5	53,4	35,6	21,9	
trociny drzew (SPF)	surowiec		6,8	49,5	43,9	18,1	[30]
	240	60	15,3	52,3	41,2	20,9	
	300	60	35,8	63,3	30,4	25,3	

T – temperatura toryfikacji; t – czas przebywania w temperaturze toryfikacji; FC^d – zawartość węgla związanego z produktem stałym; C^d – zawartość węgla w przeliczeniu na stan suchy; O^{diff} – zawartość tlenu obliczona z różnicy; Q_s – ciepło spalania.

Na przestrzeni ostatnich lat coraz więcej badań poświęca się modyfikacji klasycznych warunków procesu toryfikacji. Do najważniejszych rozwiązań można zaliczyć toryfikację w warunkach atmosfery czynników utleniających lub zwiększonego ciśnienia, co ma na celu obniżenie kosztów procesu oraz uzyskanie wysokiej jakości produktu stałego. Wang i wsp. [31] badali proces toryfikacji w atmosferze gazu nośnego zawierającego od 3 do 6 % tlenu i porównali wyniki z klasycznym procesem toryfikacji prowadzonym w atmosferze inertej. Procesowi poddano zmieszane trociny świerku i jodły. Biowęgle otrzymane zarówno metodą klasyczną oraz z wykorzystaniem gazu nośnego zawierającego tlen, wykazywały zbliżone wartości gęstości nasypowej, ciepła spalania (Q_s), gęstości energetycznej, a także składu elementarnego. Wannapeera oraz Worasuwannarak [23] badali wpływ ciśnienia gazu inertej na proces toryfikacji mimozy. Porównywano proces prowadzony w 200, 225 oraz 250 °C przy zmiennych warunkach ciśnienia: 0,1, 1, 2, 3 oraz 4 MPa dla czasu przebywania w temperaturze toryfikacji wynoszącym 30 minut. W temperaturze 200 °C nie zaobserwowano znaczących zmian wydajności produktu stałego oraz składu elementarnego biowęgla w badanym przedziale ciśnień. Zwiększenie temperatury toryfikacji do 225 oraz 250 °C, wpłynęło na zmianę dystrybucji produktów. Wzrost ciśnienia toryfikacji z 0,1 do 4 MPa spowodował wzrost wydajności produktu stałego

oraz zwiększenie zawartości pierwiastka C (w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy) z 52,4 do 58,1 % mas. oraz z 54,0 do 62,3 % mas. odpowiednio dla temperatur procesu 225 oraz 250 °C.

Opisany powyżej proces toryfikacji dotyczy tzw. „suchej toryfikacji” biomasy. Od niedawna badaną modyfikacją klasycznego procesu jest tzw. „mokra” toryfikacja. Polega ona na poddaniu biomasy działaniu temperatury niższej niż w przypadku „suchej toryfikacji” (od 150 do 260 °C), w obecności wody, która poprawia transport ciepła do wnętrza biomasy. Zaletą tego procesu jest możliwość wykorzystania surowców o zwiększonej zawartości wilgoci [32]. Inną nazwą procesu „mokrej toryfikacji” jest hydrotermalna karbonizacja (HTC), która została szerzej opisana w dziale 1.2.3.

1.2.2. Piroliza

Piroliza polega na rozkładzie termicznym materiału w warunkach beztlenowych, w wyniku czego otrzymywane są trzy grupy produktów: gazowe, ciekłe oraz stałe (biowęgiel). W zależności od temperatury prowadzenia procesu (temperatura końcowa oraz szybkość narostu temperatury), można dokonać klasyfikacji pirolizy na konwencjonalną (wolną), szybką oraz błyskawiczną. Warunki prowadzenia poszczególnych rodzajów pirolizy przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Rodzaje procesu pirolizy [33].

<i>Parametry procesu</i>	<i>Rodzaj pirolizy</i>		
	<i>Konwencjonalna</i>	<i>Szybka</i>	<i>Błyskawiczna</i>
Temperatura, °C	300–700	550–1000	750–1050
Szybkość narostu temperatury, °C·s ⁻¹	0,1–1	10–200	>1000
Rozmiar cząsteczek, mm	5–50	<1	<0,2
Czas przebywania w temperaturze procesu, s	600–6000	0,5–10	<0,5

Pirolizę konwencjonalną charakteryzuje najwolniejszy narost temperatury (Tabela 2). Prowadzona jest w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Można wyróżnić 3 etapy procesu: (i) wstępną pirolizę w przedziale 120–200 °C, podczas której uwalniana jest woda; (ii) właściwą pirolizę, podczas której powstają produkty stałe ciekłe oraz gazowe; (iii) powstawanie wysokouwęglonego produktu stałego.

W procesie konwencjonalnej pirolizy udział produktów stałego, ciekłego oraz gazowego jest porównywalny i wynosi odpowiednio 35, 35 oraz 30 % mas. [34]. Na dystrybucję produktów procesu pirolizy konwencjonalnej wpływa szybkość narostu temperatury. Z jej wzrostem rośnie udział produktów ciekłych. Ze względu na małe

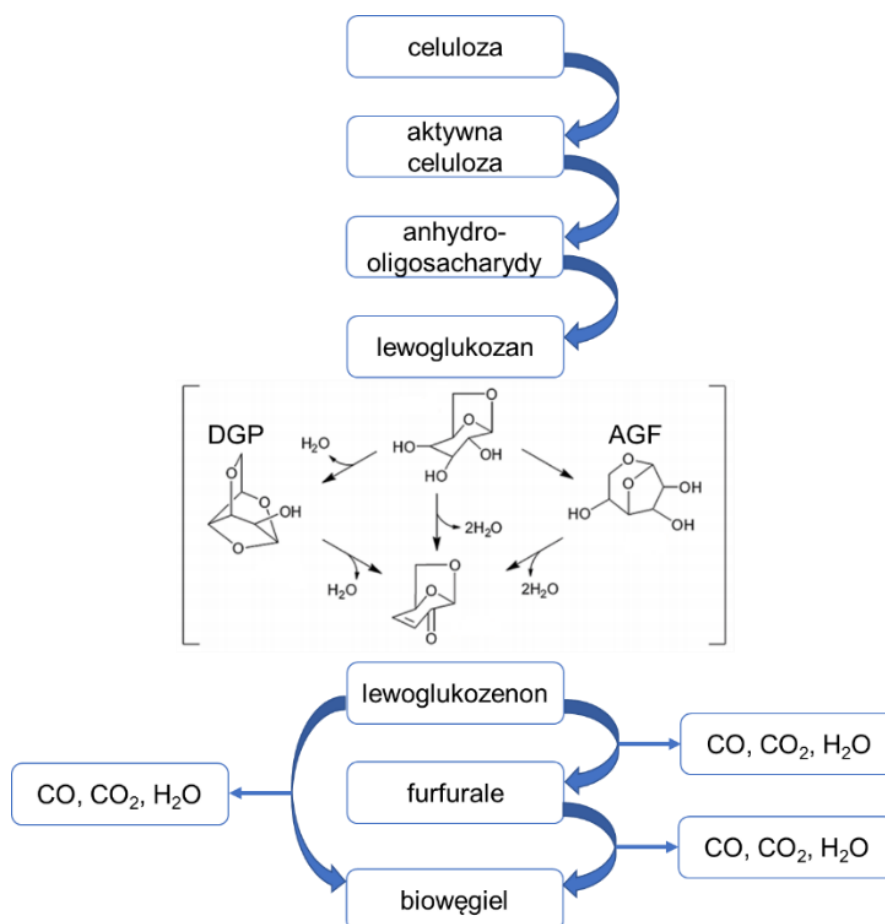
szybkości narostu temperatury głównym produktem konwencjonalnej pirolizy jest produkt stały [35]. Reaktory do produkcji biowęgla oraz biooleju metodą konwencjonalnej pirolizy mogą występować w różnych wariantach technologicznych oraz rozmiarach. Można wymienić tu reaktory przepływowe, do których zalicza się pirolizery bębnowe, kliny rotacyjne oraz pirolizery ślimakowe [36]. W zależności od wybranego rozwiązania technologicznego oraz typu reaktora, wyróżnia się reaktory ze stałym złożem surowca, złożem fluidalnym, a także reaktory z cyrkulującym złożem fluidalnym [37].

Udział produktów szybkiej pirolizy przesunięty jest w kierunku produktów ciekłych, które stanowią około 50 % mas., podczas gdy produkty stałe oraz gazowe stanowią odpowiednio: 25 oraz 25 % mas. [34]. Spośród licznych rozwiązań technologicznych, najczęściej stosowanym rodzajem reaktora do prowadzenia szybkiej pirolizy, który pozwala uzyskać wysokie wydajności biooleju jest reaktor ze złożem fluidalnym. W porównaniu z procesem konwencjonalnej pirolizy, biowęgiel otrzymany w procesie szybkiej pirolizy, charakteryzuje się niższą powierzchnią właściwą (S_{BET}) oraz małą powierzchnią porów [38]. Przez dobór rozmiaru ziaren surowca, temperatury procesu oraz szybkości przepływu gazu inertnego przez złożę fluidalne, można w znaczący sposób zmienić udziały produktów pirolizy. Małe rozmiary ziaren surowca są kluczowe w przypadku procesu szybkiej pirolizy, które z racji szybkości narostu temperatury umożliwiają transport ciepła do ich wnętrza. *Bruun i wsp.* [39] badali biowęgiel do zastosowań nawozowych otrzymany metodą szybkiej pirolizy. Zaobserwowali, że biomasa poddana procesowi szybkiej pirolizy charakteryzowała się niepełnym przereagowaniem. Przez zwiększenie temperatury pirolizy z 475 do 575 °C stabilność biowęgla w glebie uległa znaczącej poprawie. Otrzymano natomiast niższą wydajność produktu stałego. Z ekonomicznego punktu widzenia, szybka piroliza jest procesem droższym od procesu konwencjonalnego, co spowodowane jest potrzebą integracji instalacji z magazynowaniem oraz przetwarzaniem biooleju [37].

Piroliza błyskawiczna, nazwana tak z racji bardzo krótkiego czasu przebywania surowca w strefie reakcji i szybkiego narostu temperatury (Tabela 2), pozwala uzyskiwać w znaczącej mierze produkt ciekły (około 75 % mas.). Produkty stałe oraz gazowe stanowią odpowiednio około 12 oraz 13 % mas. [34].

Proces pirolizy błyskawicznej jest najczęściej prowadzony w reaktorze fluidalnym lub cyrkulującym reaktorze fluidalnym [40]. Produkt ciekły (ciemnobrązowy bioolej) otrzymywany w procesie pirolizy błyskawicznej charakteryzuje się homogenicznością i niską lepkością. Zaobserwowano również, że z powodu wysokiej zawartości związków zawierających ugrupowania tlenowe, biooleje mogą powodować korozję aparatury. Ze względu na dużą zawartość związków polarnych, biooleje nie mieszają się z konwencjonalnymi paliwami, przez co ich bezpośrednie użycie jako komponentów paliwa jest utrudnione [41].

Piroliza biomasy roślinnej polega na termicznym rozkładzie jej głównych składników: celulozy, hemicelulozy oraz ligniny. Celuloza jako jeden z głównych składników biomasy roślinnej podczas pirolizy ulega złożonym reakcjom chemicznym, podczas których powstają niestabilne termodynamicznie produkty pośrednie. Pierwszym etapem pirolizy celulozy jest wstępna depolimeryzacja do oligosacharydów. Proponowanym mechanizmem jest powstawanie lewoglukozy z tzw. aktywnej celulozy. W wyniku następnych reakcji, lewoglukoza może ulegać fragmentacji, dehydratacji, dekarbonylacji oraz dekarboksylacji. Podczas przemian lewoglukozy w temperaturze około 500 °C powstaje lewoglukozenon (bezpośrednio lub przez produkty pośrednie, tj. 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glukopiranozę (DGP) lub 1,6-anhydro- α -D-glukofuranozę (AGF)). Produktami dehydratacji lewoglukozenonu są woda, furfural oraz 5-hydroksymetylofurfural. Powstające produkty mogą być w kolejnych etapach konwertowane do biowęgla lub lekkich produktów gazowych. Tlenki węgla (CO, CO₂) powstają odpowiednio w wyniku dekarbonylacji oraz dekarboksylacji [42]. Wydajności poszczególnych produktów pośrednich w dużym stopniu zależą od temperatury procesu pirolizy oraz od szybkości jej narostu. [43,44]. Mechanizm pirolizy celulozy został przedstawiony na Rys. 6.



Rys.6. Mechanizm pirolizy celulozy [42].

Na podstawie badań termograwimetrycznych ustalono, że temperatury przemian hemicelulozy mieszczą się w przedziale od 200 do 350 °C. Najczęściej przedstawia się mechanizmy konwersji termochemicznej dla ksylanu oraz glukomannanu jako najpowszechniej występujących rodzajów hemicelulozy. Ich stabilność termiczną można uznać za dość niską, co potwierdzają zakresy temperatur rozkładu, odpowiednio od 240 do 320 °C oraz od 270 do 350 °C. We wskazanych przedziałach temperatur wiązania glikozydowe pomiędzy monomerami ulegają osłabieniu i stają się niestabilne, w wyniku czego dochodzi do gwałtownej depolimeryzacji i powstawania odwodnionych pochodnych cukrów. Do głównych produktów rozkładu ksylanu zalicza się: (i) produkty lotne: CO, CO₂, kwas mrówkowy, kwas octowy, hydroksy-acetaldehyd oraz 1-hydroksy-2-propanon; (ii) laktony oraz (iii) furany [45]. Olej pirolityczny powstały z rozkładu glukomannanu zawiera lewoglukozan, lewomannozan oraz lewogalaktozan. Mechanizm procesu jest prawdopodobnie zbliżony do mechanizmu opisanego dla pirolizy celulozy. Powstające pierścienie piranowe są konwertowane do stabilniejszych pierścieni furanowych, co tłumaczy powstawanie 5-hydroksymetylofurfuralu,

5-metylofurfuralu oraz furfuralu podczas depolimeryzacji glukomannanu. Na skutek podwyższania temperatury pirolizy od 320 do 800 °C, powstałe produkty zaczynają ulegać aromatyzacji.

W pierścieniach benzenowych mogą wystąpić podstawniki metylowe lub podstawniki zawierające tlen. W temperaturze około 550 °C na drodze demetylacji zaczyna powstawać metan (CH_4). Obecność wodoru w produktach gazowych, może być zaobserwowana w przedziale 480 do 800 °C na skutek dehydrogenacji i powstawania bardziej skondensowanych struktur [46].

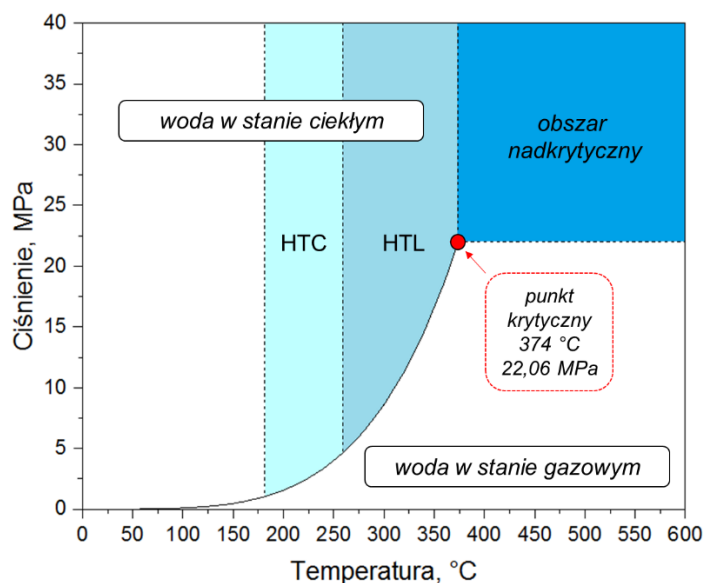
Lignina jest złożonym polimerem naturalnym, w którym poszczególne jednostki zawierają tlenowe grupy funkcyjne: metoksyłowe, hydroksylowe, karboksylowe i karbonyłowe. Wysoka zawartość grup metoksyłowych w ligninie może utrudniać powstawanie biowęgla wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Zjawisko to jest spowodowane rozkładem grup metoksyłowych i prowadzi do powstawania niskocząsteczkowych rodników, które mogą stabilizować fragmenty makrostruktury ligniny, a w konsekwencji ograniczać ich polimeryzację do biowęgla. Głównym produktem rozkładu ligniny w przedziale od 400 do 800 °C są fenole. Podczas rozkładu termicznego grup metoksyłowych mogą powstawać również niskocząsteczkowe produkty m.in. metan i metanol. Dodatkowo w łańcuchach bocznych mogą pozostawać grupy tlenowe pochodzące od CO_2 , CO lub formaldehydu. Przemiany jednostek ligniny związane z rozkładem grup metoksyłowych mogą powodować przekształcanie otrzymanych fenoli z typu S do typu G (w zależności od alkoholu jako jednostki budującej ligninę – Rys. 4). Stąd, wraz ze wzrostem temperatury pirolizy z 400 do 800 °C, maleje ilość fenoli pochodzących od jednostek typu S, przy równoczesnym wzroście ilości fenoli pochodzących od jednostek typu H [17].

1.2.3. Procesy hydrotermalne

Do procesów hydrotermalnych zalicza się hydrotermalną karbonizację (HTC) oraz hydrotermalne upłynnienie (HTL). Proces HTC, nazywany niekiedy „moką toryfikacją”, prowadzony jest od kilku do kilkunastu godzin (zazwyczaj 3 do 72), w środowisku wodnym, w przedziale temperatur od 180 do 260 °C. Woda procesowa utrzymywana jest zazwyczaj w warunkach pary nasyconej. Przez przekroczenie ciśnienia pary nasyconej, ma miejsce zwiększanie stopnia przereagowania surowca, ale wiąże się to ze znaczącym

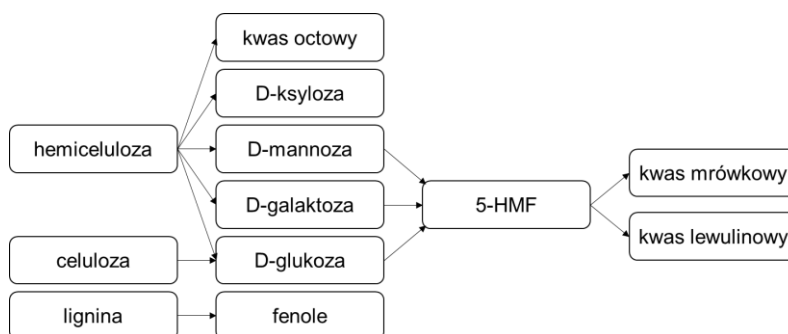
wzrostem ceny instalacji. W procesach hydrotermalnych, woda jest nie tylko medium reakcyjnym oraz nośnikiem ciepła, ale również katalizatorem.

Wykres fazowy wody oraz obszary prowadzenia procesów hydrotermalnych przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Wykres fazowy wody, z uwzględnieniem obszarów prowadzenia procesów hydrotermalnych [47].

W trakcie procesów hydrotermalnych, składniki biomasy roślinnej: celuloza, hemiceluloza oraz lignina ulegają hydrolizie w wyniku działania wody w warunkach podkrytycznych. Na Rys. 8 przedstawiono ogólny schemat przemian celulozy, hemicelulozy oraz ligniny w procesie HTC.



Rys. 8. Schemat przemian celulozy, hemicelulozy oraz ligniny w procesie hydrotermalnej karbonizacji [48].

Produkt stały procesu HTC charakteryzuje się obniżoną zawartością tlenu oraz wodoru (niższe stosunki atomowe O/C oraz H/C), co spowodowane jest głównie

dehydratacją oraz dekarboksylacją surowca. Istotnym parametrem prowadzenia procesu HTC jest stosunek biomasy do wody procesowej. *Román i wsp.* [48] zaobserwowali, że zwiększenie zawartości wody ze 100 do 150 cm³ przy wsadzie 5 g biomasy, spowodowało zmniejszenie stopnia wydajności produktu stałego, jak również stopnia jego karbonizacji. Baza surowcowa, która może być wykorzystana do procesu HTC jest bardzo szeroka i możliwe jest wykorzystanie zarówno składników biomasy roślinnej: celulozy, hemicelulozy oraz ligniny, ale również całych roślin, nawet z wysoką zawartością wilgoci [49]. Brak konieczności suszenia materiału pozwala znacząco obniżyć koszty procesu. W procesie HTC zawartość wilgoci w surowcu może dochodzić nawet do 80 % mas. [50]. Obok produktu stałego (węgla hydrotermalnego) uzyskuje się również produkt gazowy oraz ciekły. W produkcie ciekłym można znaleźć związki ulegające ekstrakcji do fazy wodnej, w szczególności sole nieorganiczne, cukry oraz kwasy organiczne. Udział produktu gazowego stanowi około 1–3 %, z czego większość to CO₂.

Przez dobór parametrów procesu HTC, można sterować nie tylko udziałem poszczególnych produktów, ale również ich składem i właściwościami fizykochemicznymi. *Benavente i wsp.* [51] badali węgle hydrotermalne otrzymane z wyłoków oliwek, karczocha oraz pomarańczy. Surowce poddawane były procesowi HTC w temperaturach 200, 225 oraz 250 °C. Dla wyłoków oliwek badano również wpływ czasu przebywania w maksymalnej temperaturze 225 °C w zakresie 2–24 godziny, podczas gdy dla pozostałych surowców wybrano czas 2 godziny. Zaobserwowano, że skład elementarny stałego produktu otrzymanego z procesów prowadzonych przez 2 godziny w 250 °C był porównywalny z tym uzyskanym dla 24 godzin w 225 °C. Poprzez odpowiedni dobór temperatury, można zatem skrócić czas prowadzenia procesu. Ciepło spalania węgli hydrotermalnych rosło zarówno w funkcji czasu przebywania w temperaturze maksymalnej (225 °C) oraz w funkcji temperatury dla czasu przebywania wynoszącego 2 godziny. Należy jednak zaznaczyć, że wydajność produktu stałego ulega znacznemu zmniejszeniu ze wzrostem temperatury i/lub wydłużeniem czasu przebywania i waha się od kilku do kilkunastu % mas. Proces zyskuje dodatkowo na znaczeniu, jeżeli jako surowce wykorzystywane są materiały odpadowe [50].

Zasadniczą różnicą pomiędzy procesami hydrotermalnej karbonizacji a hydrotermalnego upłynnienia jest temperatura prowadzenia procesu i wynikające z niej ciśnienie panujące w reaktorze hydrotermalnym. Zazwyczaj proces HTL jest prowadzony w temperaturze 280–370 °C pod ciśnieniem 10–25 MPa, ale można również znaleźć prace, w których wykorzystane ciśnienie było wyższe, dochodzące do 35–40 MPa [47,52]. Czas przebywania surowca w maksymalnej temperaturze procesu HTL wynosi zwykle 5–60 minut [53]. W trakcie procesu HTL woda (medium reakcyjne) występuje w fazie wodnej (Rys. 7).

Podobnie jak w przypadku procesu HTC poprzez dobór surowca, temperatury, stosunku surowców (surowiec:woda), czasu prowadzenia procesu oraz zastosowanie katalizatorów, można sterować składem produktów [54]. Produktami procesu HTL są: bioolej charakteryzujący się względnie wysokim ciepłem spalania, zazwyczaj od około 27 do 38 MJ·kg⁻¹ [55]; faza wodna zawierająca m.in. rozpuszczone sole; węgiel hydrotermalny oraz produkt gazowy [52]. Trudno jest wskazać jedną ścieżkę reakcji, ponieważ ilość produktów pośrednich powstających w czasie HTL w warunkach subkrytycznych oraz nadkrytycznych jest duża i zależy od dobranych warunków, a przede wszystkim od rodzaju użytego surowca. Mechanizm procesu jest analogiczny jak dla procesu HTC. W pierwszej kolejności, surowiec ulega hydrolizie, a następnie degradacji do mniejszych jednostek na drodze dehydrogenacji, dehydratacji, deoksygenacji oraz dekarboksylacji. Niektóre cząsteczki mogą ulegać następnie repolimeryzacji. Bioolej powstały w procesie HTL jest mieszaniną złożoną głównie z kwasów organicznych, aldehydów, ketonów, alkoholi, fenoli [56]. *Maddi i wsp.* [57] badali ciekły produkt otrzymany z hydrotermalnego upłynnienia alg w temperaturze 350 °C pod ciśnieniem 20,7 MPa. Zaobserwowali, że nawet 35 % węgla zakumulowanego w biomacie zostało przeniesione do fazy ciekłej. *Kabyemela i wsp.* [58] wykazali, że w warunkach nadkrytycznych ma miejsce lokalny wzrost gęstości rozpuszczalnika, co skutkuje obniżeniem zdolności zrywania wiązań C-C. Wiązanie nie może ulec rozciągnięciu a w konsekwencji pęknięciu. Potwierdza to, że dobór warunków procesu, także ciśnienia procesu HTL, odgrywa kluczową rolę w kierowaniu ścieżkami reakcji chemicznych zachodzących w reaktorze.

1.2.4. Zgazowanie

Proces zgazowania polega na poddaniu surowca częściowemu utlenianiu do produktu gazowego. Obok powstającej mieszaniny gazów produktami są również małe ilości biowęgla oraz towarzyszącej mu substancji mineralnej, a także bioolej. Ze względu na wysokie wydajności procesu, jest on postrzegany jako jedna z najbardziej efektywnych metod pozyskiwania energii z biomasy. Powstająca w procesie mieszanina gazów zawiera głównie: CO, H₂, H₂O, CO₂ oraz węglowodory C₁-C₃ [59]. Na wydajność produktów wpływają: rodzaj surowca, zawartość wilgoci, zawartość substancji mineralnej, temperatura procesu, ciśnienie oraz rodzaj czynnika zgazowującego [60]. Jako czynnik zgazowujący najczęściej wykorzystuje się: parę wodną, powietrze lub tlen. Wyróżnia się 4 etapy procesu zgazowania: (i) suszenie materiału – etap ten odbywa się w temperaturze od około 100 do nawet 200 °C (zazwyczaj do 150 °C); (ii) usunięcie części lotnych (piroliza) – etap odbywający się bez dostępu powietrza (szczegółowo opisany w rozdziale 2.2.2.) w przedziale temperatur od 150 do 700 °C, podczas którego zawartość części lotnych w materiale ulega znacznemu zmniejszeniu i otrzymywany jest produkt stały o zwiększonej zawartości pierwiastka C; (iii) zgazowanie – ma miejsce, gdy powstały w etapie pirolizy biowęgiel, zostanie poddany działaniu pary wodnej, tlenu lub powietrza. Etap ten odbywa się zazwyczaj w temperaturze od 700 do 1500 °C. W wyniku reakcji generowane są znaczne ilości ciepła; (iv) redukcja – mająca miejsce w temperaturze 800–1100 °C, podczas której zgazowywane są pozostałości, głównie w reakcjach endotermicznych:

- reakcja otrzymywania gazu wodnego,



- reakcja Boudouarda,



- reakcja *Reverse Water Gas Shift* (RWGS),



- reakcja hydrozgazowania.



Proces zgazowania prowadzi się w różnego rodzaju reaktorach, które można podzielić ze względu na: (i) rodzaj czynnika zgazowującego; (ii) źródło ciepła; (iii) ciśnienie panujące w układzie oraz (iv) sposób usypania złoża [61].

1.2.5. Spalanie

W odróżnieniu od omówionych wyżej procesów termochemicznej konwersji, spalanie jest procesem bezpośredniej konwersji surowca. Powszechnie stosowanymi surowcami do procesu są drewno oraz odpady rolne. Udział biomasy w procesie spalania z węglem wynosi około 5–10 % mas. [62]. W porównaniu z biomasą drzewną, biomasa rolnicza zawiera w swoim składzie mniej pierwiastka C oraz H, przy równocześnie większej zawartości siarki, azotu, chloru, potasu i krzemu [63]. Istotnym parametrem doboru surowca do procesów spalania jest jego skład, który powinien charakteryzować się niską zawartością azotu, ze względu na zwiększoną szansę emisji tlenków azotu (NO_x) do atmosfery. Ważnym jest też, aby substancja mineralna była uboga w siarkę, metale alkaliczne (zwłaszcza potas) oraz chlor, ze względu na emisję tlenków siarki (SO_x) oraz korozyjne działanie na aparaturę [64]. W przypadku chloru, jego obecność na poziomie około 20 % w substancji mineralnej, wpływa na obniżenie temperatury topnienia popiołu powstającego podczas procesu spalania nawet o 200 °C, co skutkuje stapianiem się osadów w piecach w większe aglomeraty, które mogą utrudniać przepływ gazów oraz powodować korozję [65]. Popiół z biomasy drzewnej topi się w około 1200–1400 °C, podczas gdy popiół z odpadów zbożowych już w 700–1100 °C [66].

Podczas doboru surowców do procesu spalania biomasy, istotnym czynnikiem decydującym o jej przydatności, oprócz zawartości wilgoci i substancji mineralnej, jest jej ciepło spalania (Q_s) oraz wartość opałowa (Q_i). Są to parametry mówiące o ilości energii (kcal, kJ lub MJ) generowanej w procesie spalania paliwa w przeliczeniu na jednostkę masy (kg) w przypadku paliw stałych lub jednostkę objętości (m^3) w odniesieniu do paliw ciekłych i gazowych. Różnica między ciepłem spalania a wartością opałową wynika z uwzględnienia faktu, że po całkowitym spaleniu paliwa, odzyskiwane jest również ciepło pochodzące od skraplania powstałych par wody. Zależność pomiędzy wartościami Q_s oraz Q_i opisuje równanie (1):

$$Q_i = Q_s - 0,0245 \times (8,937 \times [H^a] + [W^a]) \quad (1)$$

gdzie, Q_i – wartość opałowa, MJ kg^{-1} ; Q_s – ciepło spalania, MJ kg^{-1} ; H^a – zawartość wodoru w stanie analitycznym, % mas.; W^a – zawartość wilgoci w stanie analitycznym, % mas.; 0,0245 – ciepło parowania wody w 30 °C, MJ kg^{-1} ; 8,937 – współczynnik uwzględniający stosunek molowy wodoru w wodzie [67].

Jako kryterium porównawcze, najczęściej stosuje się wartości ciepła spalania (Q_s), które wyznaczone są w bombie kalorymetrycznej w znormalizowanych warunkach.

1.3. Główne kierunki zastosowań biowęgla otrzymanych w procesach toryfikacji i pirolizy

Biowęgiel to stały produkt otrzymywany na drodze procesów termochemicznej konwersji biomasy. Do najważniejszych kierunków jego zastosowania należy wyróżnić: (i) stałe, bezdymne biopaliwa, (ii) sorbenty zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z gleb oraz roztworów wodnych, (iii) prekursory do produkcji węgla aktywnych, (iv) nawozy do użyźniania gleb i stymulacji wzrostu roślin, (v) superkondensatory oraz (vi) katalizatory. Możliwości zastosowania biowęgla ściśle zależą od jego składu chemicznego i podstawowych właściwości takich jak zawartość substancji mineralnej, struktura porowata czy ciepło spalania.

Na zawartość poszczególnych pierwiastków w biowęglu wpływają rodzaj użytego surowca oraz warunki prowadzenia procesu konwersji termochemicznej. Głównym składnikiem biowęgla jest węgiel, ale obecne są również wodór, tlen, azot, substancja mineralna oraz w śladowych ilościach (zależnych od rodzaju biomasy) siarka. Biowęgle charakteryzują się porowatą strukturą (przy czym ich powierzchnia właściwa rzadko przekracza $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), obecnością różnych rodzajów tlenowych grup funkcyjnych oraz wielu pierwiastków wchodzących w skład substancji mineralnej [68]. Biowęgle o niskiej zawartości substancji mineralnej oraz wysokiej zawartości pierwiastka C znajdują zastosowanie do celów energetycznych oraz do produkcji węgla aktywnych. Z kolei wysoka zawartość substancji mineralnej w biowęgłach może mieć korzystny wpływ na zastosowania nawozowe, a także sorpcyjne (w szczególności metali ciężkich).

W kolejnych działach przedstawiono najważniejsze możliwości zagospodarowania biowęgla otrzymywanych z biomasy.

1.3.1. Biowęgle jako adsorbenty jonów metali ciężkich

Do tak zwanych metali ciężkich zalicza się umownie te pierwiastki, które charakteryzują się gęstością powyżej $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [69]. Można do nich zaliczyć: arsen (As), bizmut (Bi), chrom (Cr), kadm (Cd), miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb), rtęć (Hg), srebro (Ag) i żelazo (Fe). W większości wykazują one działanie toksyczne na organizmy żywe,

dlatego też ich monitoring oraz ograniczanie emisji do środowiska jako całości jest jednym z kluczowych wyzwań współczesnej technologii. Szczególne zagrożenie dla człowieka stwarzają związki rtęci, arsenu, ołowiu oraz chromu. W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się poszukiwaniu skutecznych metod usuwania związków chromu ze środowiska wodnego oraz z gleb [70].

Chrom (Cr) zaliczany jest do metali przejściowych, a do głównych źródeł jego emisji można zaliczyć przemysł metalurgiczny, energetyczny oraz garbarski [71]. Występuje on w szerokim zakresie stopni utlenienia od -2 do +6, ale najpowszechniejszymi formami są +3 (Cr(III)) oraz +6 (Cr(VI)), które w znaczący sposób różnią się właściwościami fizykochemicznymi oraz znaczeniem biologicznym. Cr(III) odgrywa istotną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych, ponieważ wpływa na metabolizm lipidów i glukozy u ssaków [72,73]. W zależności od pH roztworu wodnego, chrom występuje w różnych formach: Cr(OH)^- , Cr(OH)_3 , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)^{2+} , $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ oraz Cr_2O_3 [74]. Chrom na +6 stopniu utlenienia jest formą toksyczną dla organizmów żywych (nawet do 300 razy bardziej niż Cr(III)). Jest łatwo transportowany przez błony biologiczne i może akumulować się w komórkach płuc, nerek i wątroby, prowadząc do m.in. ostrej niewydolności nerek, zwłóknienia płuc, nowotworów płuc, a w skrajnych przypadkach do śmierci. Stwierdzono też, że może wywoływać mutacje DNA, osłabiać układ odpornościowy oraz powodować reakcje alergiczne skóry [75–77]. Podobnie jak Cr(III), Cr(VI) występuje w różnych formach w zależności od pH roztworu wodnego: HCrO_4^- , CrO_4^{2-} oraz $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [78,79]. Ze względu na ryzyko negatywnego oddziaływania związków chromu na organizmy żywe, Światowa Organizacja Zdrowia określiła, że maksymalna zawartość jonów chromu w wodzie pitnej nie może być większa niż $0,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dlatego tak ważnym jest kontrolowanie poziomu tego pierwiastka zarówno w glebie, jak i środowisku wodnym.

Wśród najpowszechniej stosowanych metod usuwania jonów chromu z roztworów wodnych zalicza się:

- (i) koagulację/flokulację polegającą na wprowadzeniu do wody czynnika koagulacyjnego, w wyniku czego zachodzi reakcja prowadząca do powstania drobnych aglomeratów zanieczyszczenia, które w procesie flokulacji, czyli wolnego mieszania łączą się w większe aglomeraty, które mogą być oddzielane od wody,
- (ii) adsorpcję, czyli zatrzymanie zanieczyszczenia na powierzchni wprowadzonego adsorbentu na drodze oddziaływań fizycznych lub chemicznych,

- (iii) wymianę jonową, czyli wymianę kationów obecnych na powierzchni materiału jonowymiennego (żywice jonowymienne, biowęgle) z kationami metalu obecnymi w roztworze wodnym,
- (iv) technologie membranowe, a najczęściej ultrafiltrację, która polega na separacji zanieczyszczeń wielkocząsteczkowych lub w formie koloidów na membranach o średnicy porów od 1 do 100 nm przy użyciu ciśnienia,
- (v) elektrodializę – proces pokrewny do technologii membranowych, z tą różnicą, że membrany są kationoselektywne, o negatywnie naładowanej powierzchni, nie przepuszczającą jonów naładowanych ujemnie, a jedynie te naładowane dodatnio,
- (vi) usuwanie biologiczne polegające na redukcji jonów Cr(VI) do mniej szkodliwych jonów Cr(III), za pośrednictwem mikroorganizmów, w warunkach tlenowych lub beztlenowych w układach okresowych lub ciągłych. Zastosowanie procesów ciągłych zmniejsza ryzyko zatrucia mikroorganizmów sześciowartościowym chromem [75,80].

W większości, metody te pozwalają usuwać jony chromu z roztworów zawierających ich wysokie stężenia, niemniej przy niskich stężeniach ich skuteczność maleje [81]. Spośród wymienionych metod, na przestrzeni ostatnich lat, proces adsorpcji nieustannie zyskuje na znaczeniu. Konkurencyjna cena oraz możliwość stosowania procesu nawet przy niskich stężeniach jonów chromu, a także nieustanne poszukiwanie nowych adsorbentów, zwiększa dostępność tej metody.

Wyróżnia się dwa rodzaje adsorpcji: fizyczną oraz chemiczną. Adsorpcja fizyczna (fizysorpcja), w której cząsteczki oddziałują na zasadzie sił międzycząsteczkowych: van der Waalsa lub mostków wodorowych. Oddziaływania te są stosunkowo słabe i odwracalne (np. desorpcja przez zwiększenie temperatury). Ciepło procesu fizysorpcji jest niskie i wynosi zazwyczaj kilka $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zapełnienie adsorbentu odbywa się wielowarstwowo. W przypadku adsorpcji chemicznej (chemisorpcji), ma miejsce wymiana elektronów pomiędzy adsorbentem a substancją adsorbowaną, w wyniku czego powstaje powierzchniowy związek chemiczny. Procesy adsorpcji chemicznej są praktycznie nieodwracalne. Ciepło procesu jest równe ciepłu zachodzącej reakcji chemicznej i wynosi około $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Chemisorpcja odbywa się przez pokrycie powierzchni monowarstwą (centrum aktywne – adsorbat), a zatem jest procesem o wiele bardziej selektywnym niż adsorpcja fizyczna [82].

W technologii usuwania jonów chromu z roztworów wodnych, adsorbenty z biowęgla stają się coraz częstszymi obiektami badań. Przemawia za tym przede wszystkim konkurencyjna cena w stosunku do ceny popularnych węgla aktywnych. Mechanizm usuwania jonów Cr(VI) oraz Cr(III) za pomocą biowęgla nieznacznie różni się od siebie. W przypadku jonów Cr(III) są to: (i) kompleksowanie jonów Cr(III) przez tlenowe grupy funkcyjne, (ii) wymiana jonowa oraz (iii) oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy dodatnio naładowanymi jonami Cr(III) a ujemnie naładowaną powierzchnią biowęgla. W przypadku jonów Cr(VI) są to: (i) oddziaływania elektrostatyczne, oraz (ii) redukcja jonów Cr(VI) do Cr(III) za pośrednictwem grup tlenowych (hydroksylowych oraz karboksylowych), które następnie są kompleksowane na powierzchni biowęgla [83].

Ze względu na ryzyko utlenienia jonów Cr(III) do Cr(VI), istotne jest ograniczenie emisji chromu w każdej postaci do środowiska. Można znaleźć liczne badania nad usuwaniem jonów Cr(VI) z roztworów wodnych [84–86] oraz równoczesnym usuwaniem jonów Cr(III) i Cr(VI) [87], co jest uzasadnione toksycznym oddziaływaniem jonów Cr(VI) na organizmy żywe. Mało jest jednak prac dotyczących adsorpcji jonów Cr(III). W literaturze poświęconej adsorpcji jonów chromu, można znaleźć badania nad wpływem różnych czynników na przebieg procesu, z których najważniejsze to: (i) wpływ wyjściowego stężenia jonów Cr(III); (ii) wpływ ilości użytego adsorbentu w stosunku do roztworu jonów Cr(III); (iii) wpływ pH roztworu jonów Cr(III); (iv) wpływ temperatury roztworu jonów Cr(III).

Agrafioti i wsp. [88] badali sorpcję jonów Cr(III) na biowęglach wytworzonych w 300 °C z łusek ryżu, osadów ściekowych, oraz odpadów komunalnych. Adsorpcję przeprowadzano w roztworze zawierającym 170 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ jonów Cr(III). Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność usuwania jonów Cr(III) z roztworu na poziomie dochodzącym do 99 % dla biowęgla wytworzonego z odpadów komunalnych, oraz około 60 i 40 %, odpowiednio dla biowęgla z osadów ściekowych i łusek ryżu. Wskazano ponadto, że jony Cr(VI) mogą ulegać redukcji do Cr(III) w środowisku kwaśnym, natomiast jony Cr(III) mogą się utleniać do Cr(VI) w środowisku alkalicznym.

Yang i wsp. [89] zaobserwowali, że wzrost temperatury roztworu jonów Cr(III) z 10 do 60 °C oraz wzrost pH roztworu z 1 do 5 wpłynęły na zwiększenie pojemności sorpcyjnej badanych biowęgla.

Godlewska i wsp. [90] badając adsorpcję jonów Cr(III) za pomocą makroalgi *Cladophora glomerata*, porównywali wpływ wyjściowego stężenia jonów Cr(III), stosunek biomasy względem roztworu oraz pH roztworu jonów Cr(III) na pojemności

sorpcyjne materiału. Podobnie jak w pracy *Yanga i wsp.* [89], wykazali że optymalnym pH jest pH 5 (w porównaniu z badanymi wartościami pH 3 oraz 4) oraz stężenie jonów Cr(III) na poziomie $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (w porównaniu z badanymi stężeniami 100 oraz $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Optymalny stosunek adsorbentu do roztworu zależał od stężenia wyjściowego jonów. Dla niskich stężeń początkowych ($100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) optymalną wartością była większa doza sorbentu ($1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), podczas gdy dla stężenia $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ optymalną dawką było $0,1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zaobserwowano również, że w początkowym etapie procesu adsorpcji, usuwanie jonów Cr(III) przebiegało z dużą szybkością, która następnie uległa spowolnieniu i stabilizacji, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Zjawisko to tłumaczy się szybkim zapełnianiem powierzchni adsorbentu jonami metalu na drodze oddziaływań fizycznych. Wolne usuwanie jonów metalu z roztworu może świadczyć o występowaniu innych mechanizmów tj. kompleksowania lub wytrącania w postaci osadu.

W Tabeli 3 przedstawiono zestawienie pojemności sorpcyjnych biowęgla z różnych surowców użytych do sorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych.

Tabela 3. Pojemność sorpcyjna biowęgla otrzymanych z różnych surowców oraz temperatury pirolizy ich wytwarzania.

Surowiec	Temperatura pirolizy, °C	Początkowe stężenie jonów Cr(III)	Pojemność sorpcyjna	Literatura
Łuska ryżu	300	$185 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	$15,1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	[88]
Łodygi soi	400	$260 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$14,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	[91]
Gnojowica	600	$300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$40,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	[92]
Drewno iglaków	700	$650 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$32,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	[93]

1.3.2. Biowęgle jako prekursory węgli aktywnych

Ze względu na rozbudowaną strukturę porowatą, wysokie powierzchnie właściwe (S_{BET}) dochodzące do $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ oraz obecność tlenowych grup funkcyjnych, węgle aktywne stały się powszechnie stosowaną grupą materiałów porowatych. Wysokie powierzchnie właściwe wynikają z obecności mikroporów (wg. klasyfikacji IUPAC), o średnicy poniżej 2 nm, które stanowią nawet 95 % wszystkich porów. Mezopory (2–50 nm średnicy) oraz makropory (>50 nm średnicy) stanowią rozbudowaną sieć arterii transportujących wewnątrz materiału, wpływając tylko w nieznacznym stopniu na zwiększenie jego powierzchni właściwej, odpowiednio od 10 do $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ oraz od kilku do kilkunastu $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [94]. W węglach aktywnych pory przyjmują najczęściej kształt szczelin. Wynika to z częściowego porządkowania się materiału węglowego w czasie

aktywacji, podczas której warstwy węglowe dążą do idealnej struktury grafitu. Niemniej ze względu na liczne wakancje, luki w sieci, różne odległości warstw grafenowych oraz obecność heteroatomów, wynikająca z nich struktura nosi nazwę turbostratycznej [95]. Bazą do produkcji węgla aktywnych są materiały o wysokiej zawartości pierwiastka C, wśród których można wymienić przede wszystkim: (i) rozłożoną i uwęgloną materię roślinną – torf, lignit, wszystkie rodzaje węgla; (ii) odpady roślinne: drewno, łupiny owoców kokosa oraz orzechów; (iii) paki węglowe. Biowęgle, które są stałym produktem po procesie pirolizy, charakteryzują się wysoką zawartością pierwiastka C, stosunkowo niską zawartością wilgoci oraz substancji mineralnej (w zależności od surowca), dzięki czemu mogą stanowić atrakcyjny surowiec do produkcji węgla aktywnych [96].

1.3.2.1. Preparatyka węgla aktywnych

Wytwarzanie węgla aktywnych polega na poddaniu surowca działaniu czynników aktywujących, które mają za zadanie rozwinąć teksturę porowatą materiału, w tym jego powierzchnię właściwą. Wyróżnia się dwie metody wytwarzania węgla aktywnych: fizyczną oraz chemiczną, które różnią się między sobą nie tylko mechanizmem, ale też rodzajem surowców, które mogą być wykorzystane oraz właściwościami fizykochemicznymi produktu.

1.3.2.1.1. Aktywacja fizyczna

Aktywacja fizyczna materiału węglowego polega na poddaniu go działaniu temperatury w atmosferze tzw. czynników zgazowujących: pary wodnej, CO₂, powietrza, O₂, czasem kombinacji tych czynników. Ma to na celu przereagowanie węgla w materiale wyjściowym z jednoczesnym rozwinięciem jego struktury porowatej. Ze względu na niestabilność procesu prowadzonego z użyciem powietrza lub tlenu, które mogą prowadzić do zapłonu i straty materiału, najpowszechniej stosowanymi czynnikami aktywującymi są para wodna oraz CO₂ [97]. W pierwszej kolejności materiał musi być jednak poddany karbonizacji (najczęściej pirolizie), co ma na celu zwiększenie zawartości pierwiastka C i usunięcie części lotnych z materiału. W zależności od surowca może wówczas dojść do częściowego rozwinięcia powierzchni właściwej materiału (do około 100 m²·g⁻¹). Jedynie nieznaczne rozwinięcie powierzchni właściwej na etapie karbonizacji może wynikać z blokowania porów przez kondensujące lotne produkty rozkładu termicznego biomasy. Wyróżnia się trzy etapy procesu karbonizacji: (i) 100–150 °C, w którym materiał traci wodę; (ii) 220–500 °C, w którym uwalniane są

lotne składniki i zaczyna się wstępne formowanie biowęgla; (iii) 500–850 °C, w którym utrwalana jest struktura biowęgla, a ubytek masy jest nieznaczny. Tak przygotowany materiał jest następnie aktywowany czynnikiem zgazowującym, najczęściej w temperaturze 800–1000 °C. Przemianom ulegają nieuporządkowane formy węgla, wskutek czego rośnie objętość porów [98]. Stechiometrycznie przemiany można w sposób uproszczony zapisać równaniami przedstawionymi w Tabeli 4. Reakcje te jednak nie oddają rzeczywistego przebiegu procesu, ponieważ odbywają się w wielu etapach i z różnymi szybkościami w zależności od użytego czynnika aktywującego. Aktywacja parą wodną zachodzi z dużo większą szybkością niż aktywacja CO₂. Reakcji z czynnikiem aktywującym ulega wolny atom węgla (C_f) niezwiązany z kompleksami powierzchniowymi. W wyniku tej reakcji powstaje powierzchniowy kompleks tlenowy (C(O)), który w warunkach reakcji staje się stabilny i działa jak inhibitor blokując centrum aktywne reakcji (C_f). Może też on zostać rozłożony do tlenku węgla. W przypadku aktywacji parą wodną powstaje chemisorbowany atom wodoru (C(H)) na powierzchni węgla, który jest bardziej stabilny niż kompleks C(O). Jest to jednak do pewnego stopnia pożądane, ponieważ umożliwia powolne zgazowanie surowca, z równoczesnym rozwijaniem tekstury porowatej materiału [97].

W tak zwanym procesie aktywacji bezpośredniej, oba procesy, tj. karbonizacja oraz aktywacja, zachodzą w tym samym momencie [95].

Tabela 4. Reakcje zachodzące w czasie aktywacji fizycznej przy użyciu pary wodnej oraz CO₂ [97].

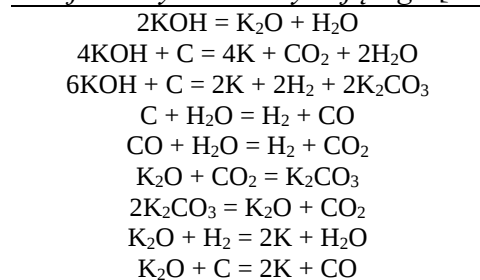
<i>Aktywacja CO₂</i>	<i>Aktywacja parą wodną</i>
Ogólny zapis reakcji	
$C + CO_2 = 2CO$	$C + H_2O = CO + H_2$
Szczegółowy zapis reakcji	
$C_f + CO_2 = CO + C(O)$	$C_f + H_2O = C(O) + H_2$
$C(O) = CO$	$C(O) = CO$
	$2C_f + H_2 = 2C(H)$
	$C(O) + H_2 = C_f + H_2O$

1.3.2.1.2. Aktywacja chemiczna

W przeciwieństwie do aktywacji fizycznej, aktywacja chemiczna umożliwia stosowanie jako surowca do aktywacji materiału, który nie był poddawany wcześniejszej karbonizacji. Proces aktywacji jest prowadzony w atmosferze gazu inertnego w obecności czynnika aktywującego, którym mogą być: kwasy nieorganiczne (H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄), wodorotlenki (NaOH, KOH), sole nieorganiczne

(CaCl₂, ZnCl₂, K₂CO₃) lub nadtlenek wodoru. Najpowszechniej stosowanym czynnikiem aktywującym w procesie aktywacji chemicznej jest KOH, ponieważ pozwala otrzymać strukturę mikroporowatą o wąskim rozkładzie porów. Na stopień rozwinięcia powierzchni wpływa przede wszystkim dobór stosunku KOH:surowiec. Zastosowanie silnej zasady powoduje rozwijanie powierzchni materiału na drodze częściowego rozkładu surowca roślinnego [99]. Zachodzące reakcje w czasie aktywacji chemicznej za pomocą KOH przedstawiono w Tabeli 5. Przemiany z udziałem KOH zaczynają się dopiero w około 700 °C. Na skutek pierwszych reakcji, w których CO utleniany jest do CO₂, powstaje K₂CO₃, który finalnie redukowany jest do metalicznego potasu. Metaliczny potas ma możliwość interkalacji między warstwy grafenowe, w wyniku czego może dojść do ich rozpadu, a w skrajnych przypadkach do wytworzenia proszkowego węgla [100,101]. W przeciwieństwie do procesu aktywacji fizycznej, koniecznym dodatkowym etapem wytwarzania węgla aktywnego jest wymywanie czynnika aktywującego [95].

Tabela 5. Reakcje zachodzące w czasie aktywacji chemicznej z wykorzystaniem KOH jako czynnika aktywującego [99].



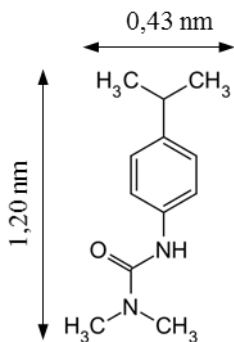
Li i wsp. [102] badali aktywację drewna topoli za pomocą KOH. Porównywali wpływ stosunku KOH:surowiec, temperatury aktywacji oraz czasu aktywacji. Zaobserwowali, że stosunek KOH:surowiec wynoszący 3:1 oraz temperatura 700 °C przy czasie aktywacji 30 min, pozwolił uzyskać produkt o najwyższej powierzchni właściwej i największej objętości porów. Podobną obserwację poczynili Demiral i wsp. [103], którzy badali aktywację odpadów z orzechów laskowych w 700 °C. W ich badaniach aktywacja za pomocą KOH przy stosunku KOH:surowiec 3:1, również pozwoliła otrzymać węgle aktywne charakteryzujące się najwyższą powierzchnią właściwą (w porównaniu z węglami otrzymanymi przy stosunku 1:1 oraz 1:2).

1.3.2.2. Węgle aktywne jako adsorbenty izoproturonu

Ze względu na właściwości powierzchni, w tym rozwiniętą teksturę porowatą, wysokie powierzchnie właściwe oraz obecność tlenowych grup funkcyjnych, węgle aktywne stały się powszechnie wykorzystywaną grupą materiałów do celów sorpcyjnych. Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych (metale ciężkie) oraz organicznych (barwniki, farmaceutyki, pestycydy) z roztworów wodnych, na przestrzeni ostatnich lat stało się olbrzymim wyzwaniem technologicznym [104–108]. Wykorzystanie węgla aktywnych do usuwania m.in. zanieczyszczeń organicznych pozwala nie tylko efektywnie, ale też w krótkim czasie oczyścić roztwory wodne. Często też wykorzystuje się węgle aktywne do separacji, magazynowania i oczyszczania gazów [109,110].

Zagrożenie środowiskowe jakie niosą za sobą pestycydy obecne w wodach gruntowych, rzekach oraz ściekach, wymusza ich bezwzględne usunięcie. Często nie one same stanowią zagrożenie, a produkty ich rozkładu lub metabolizmu przez organizmy żywe. W roku 2017, Unia Europejska przyjęła rozporządzenie, zakazujące stosowania niektórych herbicydów m.in. izoproturonu (IPU), ze względu na jego niebezpieczne oddziaływanie na organizmy żyjące w środowisku wodnym [111,112]. Nie można jednak wykluczyć nielegalnych emisji, spowodowanych użyciem zakazanych związków zwłaszcza w krajach uboższych [113]. Istnieje też możliwość akumulacji toksycznych pochodnych herbicydów w jadalnych częściach roślin [114]. Ze względu na ryzyko jakie może nieść ze sobą izoproturon, Światowa Organizacja Zdrowia stwierdziła, że jego bezpieczne stężenie w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 9 ppb [115]. Wybrane właściwości fizykochemiczne izoproturonu zostały przedstawione w Tabeli 6. [116,117].

Tabela 6. Wybrane właściwości fizykochemiczne izoproturonu.

<i>Właściwość</i>	<i>Wartość</i>	<i>Wzór strukturalny</i>
Masa molowa, g·mol⁻¹	206,28	
Wzór sumaryczny	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	
Temperatura topnienia, °C	152–156	
Rozpuszczalność w wodzie (20 °C), mg·dm⁻³	65	
pKa	niejonowy	

Jedną z możliwości usuwania IPU z roztworów wodnych jest jego adsorpcja za pomocą węgla aktywnych, którą badali m.in. *Sarkar i wsp.* [118]. Ze względu na fakt, że stosowanie węgla aktywnych nie jest tanią techniką, porównywali oni stosowanie kilku technik takich jak koagulacja oraz filtracja za pomocą membran (nanofiltracja). Zaobserwowali, że w porównaniu z bentonitem i chitozanem, węgiel aktywny z dużo większą efektywnością zaadsorbował izoproturon. Łącząc techniki adsorpcji, koagulacji oraz nanofiltracji, udało im się uzyskać wodę spełniającą standardy odpowiadające wodzie pitnej. *Torrellas i wsp.* [119] badali adsorpcję izoproturonu z wody ściekowej oraz ultraczystej, za pomocą węgla aktywnego o powierzchni właściwej $1102 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ i objętości mikroporów $0,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Zaobserwowali, że pojemność sorpcyjna izoproturonu w wodzie ultraczystej w porównaniu z wodą ściekową była wyższa o około 14 %. Potwierdziło to, że inne zanieczyszczenia organiczne obecne w ściekach, mogą konkurować z cząsteczkami izoproturonu w procesie adsorpcji. Adsorpcja izoproturonu była najlepiej opisana przez model pseudo – drugorzędowy. *Sotelo i wsp.* [120], badali adsorpcję izoproturonu w kolumnie ze stałym złożem węgla aktywnego, dla stężeń początkowych IPU od 50 do $200 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Udowodnili, że stałe złożo węgla aktywnego w efektywny sposób może usuwać nawet małe stężenia izoproturonu.

1.3.3. Biowęgle do celów energetycznych

Nieustannie rosnące zapotrzebowanie świata na energię elektryczną spowodowane wzrostem ludności, rozwojem przemysłu i urbanizacją, wymusza poszukiwanie alternatywnych źródeł energii. Obecnie najwięcej energii produkowanej jest z węgla (38,3 %) oraz gazu ziemnego (23,1 %), a udział biopaliw w roku 2016 w światowej produkcji energii elektrycznej wynosił zaledwie 2,3 % [121]. Niemniej jednak, ze względu na wyczerpujące się pokłady paliw kopalnych, zwiększanie udziału biopaliw jako źródeł energii, stanowi jedno z kluczowych wyzwań współczesnej energetyki. Biopaliwa można podzielić na stałe, ciekłe i gazowe, jednak kryterium podziału jest surowiec, z którego są wytwarzane. Na tej podstawie wyróżnia się cztery generacje biopaliw:

(1) biopaliwa pierwszej generacji wytwarzane są z jadalnej biomasy roślinnej np. ziemniaków, zbóż (pszenica, jęczmień, kukurydza), buraków cukrowych, trzciny cukrowej; problemem jest w tym przypadku przetwarzanie jadalnych surowców do celów

energetycznych, co przyczynia się do pogłębiania kryzysu żywieniowego; głównymi kierunkami przetwarzania biopaliw pierwszej generacji są: biodiesel, bioetanol oraz biogaz;

(2) biopaliwa drugiej generacji – rozwiązują one problem zużywania jadalnych surowców do ich produkcji; głównym źródłem jest w tym przypadku biomasa lignocelulozowa: odpady rolnicze (kolby, wyłoki), drewno (topola, wierzba), miskant, trzcina; składniki biomasy roślinnej: celuloza, hemiceluloza oraz lignina mogą być z powodzeniem bezpośrednio konwertowane do energii (spalanie) lub przetworzone w celu poprawy ich właściwości energetycznych (toryfikacja, piroliza, HTC);

(3) biopaliwa trzeciej generacji, do produkcji których jako surowiec wykorzystywana jest biomasa szybko rosnąca pochodząca z mikroalg; głównymi kierunkami badań nad ich wykorzystaniem jest produkcja: biodiesela, bioetanolu, biometanu, biowodoru; szczególną zaletą przetwarzania do biodiesela jest jego wysoka kompatybilność z silnikami zasilanymi klasycznym olejem napędowym;

(4) biopaliwa czwartej generacji wykorzystujące mikroorganizmy: mikroalgi, drożdże oraz bakterie do konwersji CO₂ w kierunku wytwarzania m.in. biometanolu, bioetanolu, biowodoru [122].

Ze względu na korzyści ekonomiczne oraz dostępność, biopaliwa drugiej generacji są obecnie intensywnie eksploatowaną i badaną bazą surowcową do produkcji energii elektrycznej i ciepła. Przetworzenie ich do materiałów o wysokiej zawartości pierwiastka C, zbliża ich właściwości do powszechnie stosowanych paliw kopalnych. Do tego celu stosuje się procesy toryfikacji oraz pirolizy, dzięki którym biomasa lignocelulozowa staje się hydrofobowa, traci znaczną część wilgoci i substancji lotnych.

Wilk oraz Magdziarz [123] badały biowęgle otrzymane z miskanta olbrzymiego za pomocą trzech różnych procesów konwersji termochemicznej: HTC, toryfikacji oraz pirolizy. Porównywały także wpływ takich parametrów jak temperatura konwersji termochemicznej i czas przebywania w temperaturze maksymalnej. W procesach toryfikacji oraz pirolizy zaobserwowały, że przy wydłużaniu czasu konwersji z 60 do 90 minut zawartość pierwiastka C tylko w nieznacznym stopniu ulegała zwiększeniu. Największy wpływ na zawartość pierwiastka C miała temperatura termochemicznej konwersji. Skład elementarny biowęgli wytworzonych metodą konwencjonalnej pirolizy był zbliżony do wartości odpowiadających węglom kamiennym, co potwierdzały wyniki stosunków atomowych O/C oraz H/C. Biowęgle wytworzone w temperaturach 450 oraz

500 °C charakteryzował najniższy atomowy stosunek O/C, co wpłynęło na wysokie wartości ciepła spalania.

Wilk i wsp. [124] badali biowęgle wytworzone z odpadów drzewnych w procesie toryfikacji. Podobnie jak w ich poprzednich badaniach udowodniono, że kluczowym parametrem wpływającym na właściwości produktu jest temperatura konwersji. Przy czasie przebywania surowca (w temperaturach 230, 260 oraz 290 °C) przekraczającym 60 min, różnice w zawartości pierwiastka C produktu stałego były nieznaczne. Wydajność energetyczna w największym stopniu zależała od temperatury procesu. Jako optymalne warunki wytwarzania stałych biopaliw wskazano temperaturę 260 °C oraz czas przebywania w temperaturze końcowej wynoszący 1 godzinę. Ciepło spalania biowęgla wytworzonego w tych warunkach wynosiło 22,9 MJ·kg⁻¹.

1.3.4. Biowęgle jako stymulatory wzrostu roślin

Ze względu na wysoką zawartość makroelementów: C, H, N, S, O oraz P, a także mikroelementów obecnych w substancji mineralnej, biowęgle stanowią atrakcyjne źródło składników pokarmowych kluczowych dla wzrostu roślin. Stwierdzono, że dodatek biowęgla może przyczynić się do: (i) zwiększenia zdolności magazynowania wody przez glebę, (ii) rozwoju symbiotycznych mikroorganizmów obecnych w glebie, (iii) usuwania jonów metali ciężkich, np. miedzi oraz (iv) częściowego odkwaszania gleb [125]. Częstym kierunkiem badań jest także określanie wpływu nawożenia roślin biowęgłem na poprawę kiełkowania nasion oraz wzrost roślin. Stosowanie biowęgla nie zawsze przynosi pożądane efekty i może zarówno przyczyniać się do zwiększenia wzrostu, jak również do jego zahamowania lub obumierania roślin [126]. Na ograniczenie wzrostu roślin spowodowanego stosowaniem biowęgla może wpływać obecność nieprzyswajalnych przez rośliny form azotu w biowęglu. Podczas wytwarzania biowęgla, szczególnie w wyższych temperaturach pirolizy, mogą powstawać fenole oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które wywierają działanie fitotoksyczne na rozwijające się rośliny, prowadząc do ograniczenia ich rozwoju, a w skrajnych przypadkach do ich obumierania [127]. *Bargmann i wsp.* [128] badali wpływ stosowania węgla hydrotermalnego na kiełkowanie roślin. Stwierdzili, że węgle hydrotermalne mogą mieć działanie fitotoksyczne na kiełkujące rośliny, ze względu na wywoływanie tzw. stresu solnego oraz emisję fitotoksycznych gazów. *Solaiman i wsp.* [129] potwierdzili, że stosowanie biowęgla wpłynęło na poprawę kiełkowania pszenicy, nawet przy dodatkach w ilości 10–50 t·ha⁻¹. Większy dodatek biowęgla (około 100 t·ha⁻¹) nie poprawiał

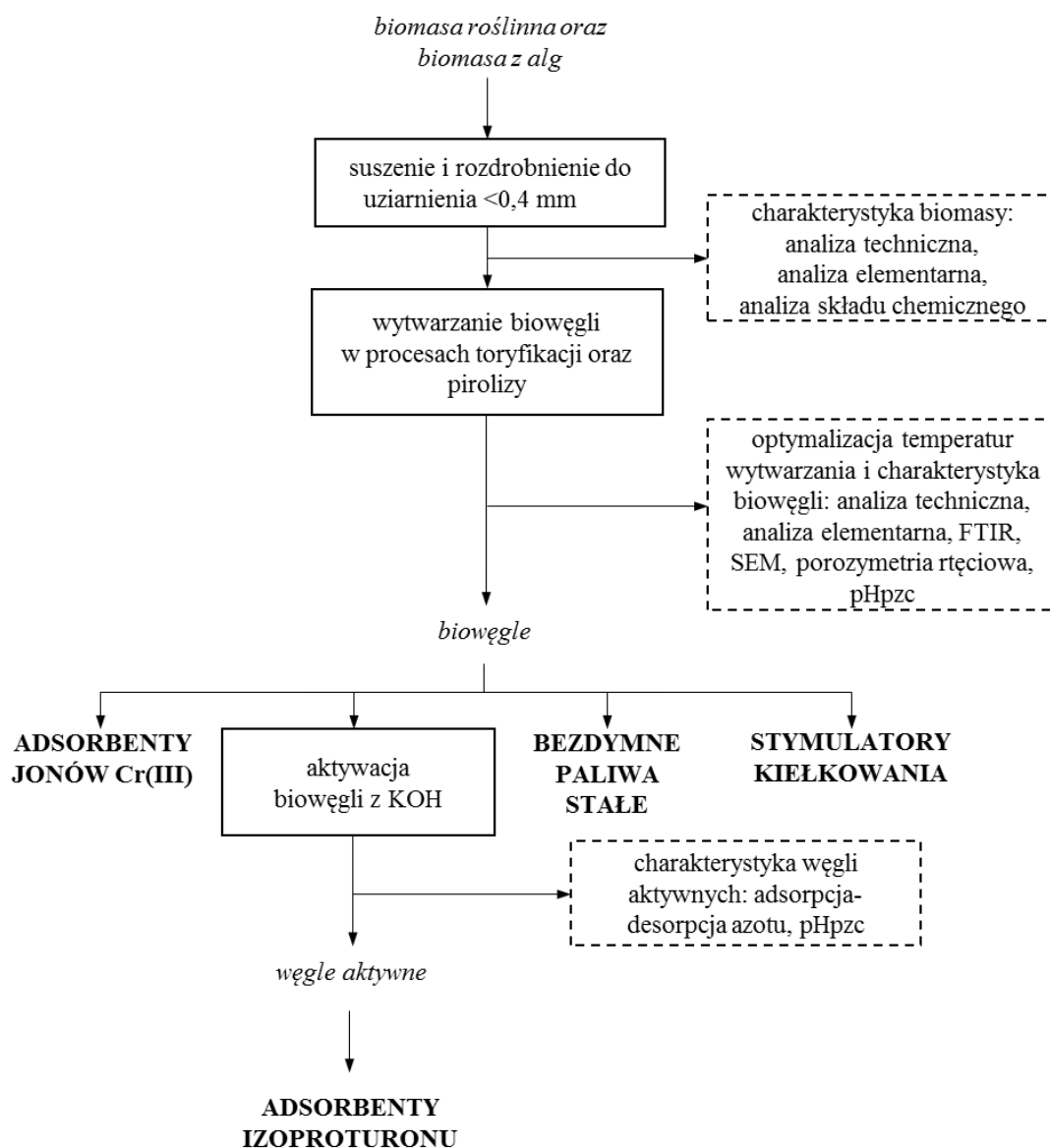
kiełkowania lub nawet prowadził do pogorszenia uzysku roślin w porównaniu z próbą kontrolną. *Novak i wsp.* [130], zaobserwowali że dodatek biowęgla do gleby spowodował wzrost jej żyzności przez podniesienie pH, zwiększenie zawartości pierwiastka C, a także Ca, K, Mn oraz P. Ze względu zróżnicowany skład biowęgla, trudno jest wskazać optymalną dawkę biowęgla, która mogłaby stymulować wzrost roślin. Możliwe jest też różne oddziaływanie biowęgla z glebą oraz z roślinami przy tych samych dawkach biowęgla. Dlatego też prowadzone badania poświęcone są zarówno rodzajowi biowęgla, jak i jego ilości wprowadzonej do podłoża [129].

2. Cele i zakres pracy doktorskiej

Do najważniejszych celów niniejszej rozprawy doktorskiej należy zaliczyć:

- 1) waloryzację lignocelulozowej biomasy roślinnej oraz biomasy z alg, za pomocą prostych metod termochemicznej konwersji: toryfikacji oraz pirolizy, w kierunku wytwarzania produktu stałego – biowęgla;
- 2) charakterystykę otrzymanych biowęgla;
- 3) określenie wpływu temperatury konwersji termochemicznej na właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów i możliwości zagospodarowania produktu stałego;
- 4) ocenę możliwości zastosowania otrzymanych biowęgla do:
 - (i) usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych przez wykonanie adsorpcji jonów Cr(III) i określenie wpływu temperatury termochemicznej konwersji, składu oraz pH_{pzc} na pojemność sorpcyjną otrzymanych biowęgla;
 - (ii) wytwarzania węgla aktywnych obejmującego preparatykę węgla aktywnych metodą aktywacji chemicznej z wykorzystaniem stałego KOH w stosunku 3:1 oraz określenie wpływu temperatury wcześniejszej karbonizacji na rozwinięcie powierzchni właściwej (S_{BET}) otrzymanych materiałów. Dla otrzymanych węgla aktywnych określono ponadto pojemność sorpcyjną usuwania pestycydu – izoproturonu (IPU) z roztworów wodnych;
 - (iii) celów energetycznych przez określenie wpływu temperatury konwersji termochemicznej na ciepła spalania oraz wydajności energetyczne uzyskanych biowęgla;
 - (iv) celów nawozowych przez określenie wpływu temperatury konwersji termochemicznej oraz ilości użytego biowęgla na kiełkowanie rzodkiewki – ilość wykiełkowanych i zdrowych osobników, ich wysokość oraz zawartość chlorofilu.
- 5) wskazanie optymalnych warunków temperaturowych preparatyki biowęgla do badanych zastosowań.

3. Część badawcza



Rys. 9. Schemat badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej.

3.1. Materiały badawcze

Do przeprowadzonych badań wykorzystano biomasę charakteryzującą się różnymi właściwościami fizykochemicznymi oraz pochodzeniem. Na tej podstawie wytypowano cztery rodzaje biomasy:

- (i) biomasa lignocelulozowa szybkoorosnąca: *miskant olbrzymi* (Mi);
- (ii) biomasa zdrewniała: *drewno olszy czarnej* (OCD) oraz *kwiaty olszy czarnej* (OCK);
- (iii) biomasa wodna: *alga słodkowodna* (A) oraz *rogatek sztywny* (R);
- (iv) biomasa odpadowa: *zielone odpady po uprawie pomidora* (P) oraz *wytłoki z nasion ostropestu plamistego* (OP).

Przyjęte oznaczenia: (A), (Mi), (OCD), (OCK), (OP), (P) oraz (R), będą służyły do skróconego zapisu nazwy danego materiału w dalszej części rozprawy doktorskiej.

3.1.1. Alga słodkowodna (*Cladophora glomerata* L.)

Cladophora glomerata jest prawdopodobnie jednym z najbardziej rozpowszechnionych na świecie przedstawicieli makroalg. Najczęściej spotykana jest w wodach płynących, a do swojego rozwoju wymaga przede wszystkim podłoża, do którego może się przytwierdzić, ciepłej wody (w przedziale około 13–31 °C), dużej ekspozycji na promienie słoneczne oraz pH w przedziale 7–10. By zainicjować wegetatywny wzrost algi, wymagana jest temperatura minimalna około 5 °C, niemniej najintensywniejszy wzrost można zanotować, gdy rozwija się w ciepłych wodach stawów, jezior oraz zatok, szczególnie w wodach eutroficznych, w miesiącach od marca do listopada [131]. W porównaniu z innymi przedstawicielami makroalg, jest rozpoznawalna ze względu na wysoką odporność na stres, związany z niekorzystnymi warunkami środowiska. Fakt, że można ją spotkać w całej toni od powierzchni do dna zbiornika wodnego, świadczy o szerokim zakresie tolerancji warunków środowiskowych, w których może się rozwijać. W trakcie wzrostu *Cladophora glomerata* łączy się z sąsiednimi jednostkami za pomocą filamentów, tworząc kolonie połączonych ze sobą wrzecionowatych komórek rosnących ku górze zbiorników wodnych, których długość waha się w przedziale 10–30 cm. Może być pokrywana przez inne mikroorganizmy jak okrzemki czy cyjanobakterie [132,133]. Jej szybki rozrost w małych zbiornikach wodnych może przyczyniać się do hamowania rozwoju flory wodnej przez ograniczenie dostępu do światła słonecznego oraz zajmowanie znacznych powierzchni, szczególnie zlokalizowanych przy tafli wody.

Materiał do badań został pobrany ze stawu w miejscowości Tomaszówek (współrzędne geograficzne: 51° 27' 21" N, 20° 07' 43" E) w sierpniu 2016 roku. Algi obmyto wodą kranową, a następnie suszono na powietrzu przez kolejne 3 doby, przez co nie wymagały dalszego suszenia w suszarce. Następnie, algi rozdrobniono za pomocą młynków i przesiano na sicie do uziarnienia <0,4 mm.

3.1.2. Miskant olbrzymi (*Miscanthus giganteus* L.)

Miskant olbrzymi jest gatunkiem wieloletniej byliny, rośliną C₄, pochodzącą z zachodniej Azji. Znalazł on zastosowanie jako roślina ozdobna, surowiec energetyczny (ze względu na korzystne wartości ciepła spalania oraz łatwą uprawę, zbiór oraz wysoką wydajność około 20–30 t·ha⁻¹), a także jako materiał budowlany [134,135]. Miskant olbrzymi może mierzyć nawet 3,5 m wysokości. Jego zbiór może odbywać się jesienią oraz wiosną, jednak właściwości energetyczne materiału są korzystniejsze ze zbiorów wiosennych dzięki niższej zawartości wilgoci oraz sodu w substancji mineralnej [136].

Miskant olbrzymi w formie pelletu, został rozdrobniony za pomocą młynków, a następnie przesiany na sicie do uziarnienia <0,4 mm.

3.1.3. Olsza czarna (*Alnus glutinosa* L.)

Olsza czarna jest powszechnie występującym gatunkiem drzewa w Europie, Azji oraz Ameryce Północnej. Zazwyczaj rośnie w lasach mieszanych umiarkowanej strefy klimatycznej. Jej głównym siedliskiem są podmokłe tereny rzeczne oraz bagienne. Wspiera osuszanie podmokłych gleb, przyczyniając się do ochrony przed podtopieniami, natomiast system korzeniowy pomaga stabilizować brzegi rzek [137]. Jest to możliwe dzięki adaptacji strefy korzeniowej olszy czarnej do podmokłych gleb oraz intensywnego zakorzeniania się, nawet do 5 m. Drzewo posiada dużą odporność na zmienne warunki termiczne od -50 do 44 °C. Przy temperaturach dochodzących do około 40 °C nie zaobserwowano pogorszenia się stanu liści. Wykazuje też dużą tolerancję na zmiany pH gleby, stąd też może występować na różnego rodzaju podłożach o pH w zakresie od 4 do 7. Ponadto, w strefie korzeniowej mogą występować organizmy symbiotyczne, umożliwiające wiązanie azotu atmosferycznego. Drzewo posiada kwiaty, które ulegają zdrewnieniu. Średnio może ich wyrosnąć około 4000, z czego każde może zawierać do 60 łusek nasiennych [138].

Drewno olszy czarnej (trociny) zostało przekazane do badań z lokalnego tartaku w miejscowości Studniska Górne (współrzędne geograficzne: 51° 17' 57" N, 15° 05' 37" E). Zdrewniałe kwiaty olszy czarnej zostały zebrane bezpośrednio z drzewa olszy czarnej w 2018 roku, w tej samej miejscowości. Zarówno drewno jak i kwiaty nie wymagały suszenia przed dalszą obróbką. Oba materiały zostały rozdrobnione za pomocą młynka elektrycznego, a następnie przesiane na sicie do uziarnienia <0,4 mm.

3.1.4. Ostropest plamisty (*Silybum marianum* L.)

Ostropest plamisty jest ziołem, z rodziny astrowatych, znanym ze swojego zastosowania jako roślina lecznicza do poprawy kondycji nerek, wątroby oraz woreczka żółciowego. Obecne w nasionach flawonoidy, pod ogólną nazwą sylimaryna, działają ochronnie na wymienione narządy wewnętrzne, także przy chemioterapii [139]. Roślinę można spotkać w krajach Europy, Ameryki Północnej oraz Południowej, centralnej oraz zachodniej Azji, a także południowej Australii. Należy podkreślić, że w Europie, Polska jest jednym z czołowych producentów ostropestu plamistego [140]. Łodyga rośliny może mierzyć od 0,4 do 2 m wysokości. Z każdej głowy kwiatu rośliny można uzyskać około 190 nasion o długości od 5 do 8 mm każde, natomiast cała roślina może ich wyprodukować nawet ok. 6300. Wydajność nasion z uprawy na 1 ha powierzchni wynosi około 1230 kg, z czego średni uzysk flawonoidów to około 26,5 kg. Roślina rośnie na różnego rodzaju glebach: piaszczystych, a także gliniastych. Optymalne pH do jej rozwoju mieści się w granicy 5,5–7,6, niemniej jej zakres tolerancji pH jest szeroki. Do kiełkowania roślina wymaga temperatury w przedziale od 2 do 15 °C [141].

Pellety z wycieków z ostropestu plamistego zostały rozdrobnione za pomocą młynka elektrycznego, a następnie przesiane na sicie do uziarnienia <0,4 mm.

3.1.5. Pomidor zwyczajny (*Solanum lycopersicum* L.)

Pomidor zwyczajny jest jedną z najpowszechniej uprawianych roślin jadalnych na świecie. Roczna produkcja pomidorów w roku 2017 wyniosła aż 170 mln ton. Jest bogatym źródłem karotenoidów, spośród których najważniejsze to: likopen, α - oraz β -karoten, a także luteina. Karotenoidy to ważna grupa związków pełniących w organizmie ludzkim rolę antyoksydantów (likopen), prekursorów witaminy A (β -karoten). Optymalne warunki uprawy, które zapewniają wysokie stężenie karotenoidów wewnątrz jagody pomidora wahają się od około 20–24 °C. Ze względu na pH gleby, w której rosną

pomidory, owoce charakteryzują się zróżnicowaną zawartością mikroelementów. Uprawa na glebach o kwaśnych będzie wpływała na obniżenie zawartości karotenoidów w jadalnych częściach roślin, podczas gdy pH zasadowe gleby, wpływa na niskie stężenie kwasu askorbinowego, a także żelaza (Fe) i cynku (Zn) [142]. Produkcja pomidorów na świecie wiąże się z wytwarzaniem znaczących ilości odpadów, w tym odpadów zielonych [143].

Zielone odpady po uprawie pomidora (korzenie, łodygi i liście), zostały uzyskane z prywatnej uprawy w miejscowości Studniska Górne (współrzędne geograficzne: 51° 17' 57" N, 15° 05' 37" E) po zakończonych zbiorach pomidorów w sierpniu 2018 roku. Materiał suszono na powietrzu przez kolejne 3 doby i nie wymagał on dalszego suszenia w suszarce. Następnie został rozdrobniony w młynku elektrycznym i przesiany na sicie do uziarnienia <0,4 mm.

3.1.6. Rogatek sztywny (*Ceratophyllum demersum* L.)

Rogatek sztywny, makrofit zaliczany do bylin, jest rośliną wodną występującą w stawach, jeziorach i rzekach. Roślina ta nie posiada systemu korzeniowego, a potrzebne mikroelementy pochłania całą swoją powierzchnią z otaczającej go wody. Wytwarza drobne, haczykowate liście przypominające korzenie (ryzoidy), którymi może przytwierdzić się do dna, ale najczęściej unosi się swobodnie przy powierzchni tafli wody, tworząc gęste skupiska [144]. Jego pędy o barwie od jasnozielonej do ciemnozielonej, a nawet brązowej mogą mierzyć od 0,3 do 2,5 m długości [145].

Rogatek sztywny do badań pochodził z prywatnego stawu w miejscowości Studniska Górne (współrzędne geograficzne: 51° 17' 57" N, 15° 05' 37" E). Został zebrany w lipcu 2018 roku. Materiał obmywano wodą kranową, a następnie suszono na powietrzu przez kolejne 3 doby, w wyniku czego nie wymagał dalszego suszenia w suszarce. Następnie został rozdrobniony w młynku elektrycznym i przesiany na sicie do uziarnienia <0,4 mm.

3.2. Termochemiczna konwersja biomasy – toryfikacja oraz piroliza

Procesy toryfikacji i pirolizy były prowadzone w poziomym piecu elektrycznym Carbolite CTF 12/65/550 (CARBOLITE GERO, Parsons Lane, Hope Valley, Wielka Brytania). Do pieca zaopatrzonego w poziomą rurę kwarcową o średnicy wewnętrznej

75 mm i długości 1000 mm, umieszczano kwarcową łódeczkę zawierającą $10 \pm 0,001$ g równomiernie rozprowadzanego materiału badawczego, a cały układ utrzymywano w atmosferze inertyj (Azot 5.0). Procesy toryfikacji były prowadzone w temperaturach 250 oraz 300 °C, natomiast pirolizy w 400, 500, 600 oraz 800 °C. Czas przebywania w temperaturze maksymalnej wynosił 1 godzinę. W trakcie prowadzonych procesów przepływ azotu był utrzymywany na poziomie $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, a po ich zakończeniu i spadku temperatury poniżej 300 °C przepływ azotu wynosił $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, aż do osiągnięcia temperatury pokojowej.

Próbki zostały opisane jako X250–X800, gdzie X oznacza skróconą nazwę danego rodzaju biomasy (A, Mi, OCD, OCK, OP, P lub R), a wartość liczbowa odnosi się do temperatury termochemicznej konwersji.

Wydajność produktu stałego (Y), została obliczona na podstawie równania (2):

$$Y = \frac{\text{masa}_{\text{produktu}}}{\text{masa}_{\text{surowca}}} \times 100 \% \quad (2)$$

gdzie, $\text{masa}_{\text{produktu}}$ to masa biowęgla wytworzonego po procesie pirolizy razem z substancją mineralną, g; $\text{masa}_{\text{surowca}}$ to masa zmielonej do uziarnienia $<0,4 \text{ mm}$ biomasy, nie poddanej suszeniu, g.

3.3. Metody charakterystyki badanych materiałów

W kolejnych podrozdziałach opisano metody analizy surowców i biowęgla, na podstawie których określono możliwe kierunki wykorzystania wytworzonych biowęgla. Każda analiza została wykonana w 2 równoległych oznaczeniach, a wyniki zaprezentowano jako średnią z odchyleniem standardowym. W razie zbyt dużych różnic pomiędzy dwoma oznaczeniami, wykonywano dodatkowy pomiar (analizę).

3.3.1. Zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny

Oznaczenie zawartości celulozy, hemicelulozy oraz ligniny jako głównych składników biomasy roślinnej oraz algi słodkowodnej, zostało przeprowadzone metodą opisaną przez Adeeyo i wsp. [146], wyłącznie dla surowców wyjściowych.

Części ekstrakcyjne: próbkę biomasy o masie $2,5 \pm 0,001$ g poddano ekstrakcji w aparacie Soxhleta przy użyciu 150 cm^3 acetonu cz.d.a. (Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Polska) przez 4 godziny. Po procesie ekstrakcji próbkę suszono na

powietrzu, a następnie w suszarce w temperaturze 105 ± 5 °C przez 90 minut (lub do otrzymania stałej masy pomiędzy kolejnymi pomiarami). Zawartość ekstrakcyjnych części biomasy (lipidów, chlorofilu, wilgoci) oznaczono jako ubytek masy próbki w czasie ekstrakcji acetonem. Pozostały materiał, wolny od części ekstrakcyjnych, posłużył do oznaczenia zawartości hemicelulozy oraz ligniny.

Hemiceluloza: do kolby okrągłodennej (o pojemności 100 cm^3) odważono dokładnie $1 \pm 0,001 \text{ g}$ wolnego od części ekstrakcyjnych materiału i zalano 150 cm^3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworem wodorotlenku sodu (Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Polska), a zawartość kolby doprowadzono do wrzenia. Ogrzewanie prowadzono pod chłodnicą zwrotną przez 3,5 godziny. Po ostudzeniu, zawartość kolby przeniesiono na sączek, przemywając obficie wodą destylowaną, do uzyskania pH 7 w odcieku (kontrolowane za pomocą papierka uniwersalnego). Następnie materiał suszono w suszarce w temperaturze 105 ± 5 °C przez 90 minut i zważono. Zawartość hemicelulozy w badanym materiale oznaczono jako różnicę pomiędzy masą wyjściową a masą końcową.

Lignina: do teflonowego, cylindrycznego naczynia z przykrywką (o pojemności 125 cm^3) odważono dokładnie $0,3 \pm 0,001 \text{ g}$ wolnego od części ekstrakcyjnych materiału i zalano 3 cm^3 72 % roztworu kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4) (Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Polska). Naczynie pozostawiono na 2 godziny w temperaturze pokojowej, mieszając okresowo jego zawartość. Po tym czasie, dolano 84 cm^3 wody destylowanej. Naczynie umieszczono w stalowym reaktorze z pokrywką i przeniesiono do suszarki nagrzanej do temperatury 121 ± 5 °C na 1 godzinę. Po ostudzeniu, zawartość naczynia teflonowego przesączono i suszono w suszarce w temperaturze 105 ± 5 °C przez 90 minut. Pozostały materiał zważono i poddano spopieleniu w temperaturze 815 ± 10 °C przez 90 minut. Po uwzględnieniu zawartości substancji mineralnej w spopielanym materiale, wyznaczono zawartość ligniny na podstawie różnicy mas między próbką wyjściową i końcową.

Celuloza: zawartość celulozy została wyznaczona na podstawie różnicy mas, zakładając, że w skład biomasy roślinnej oraz biomasy z alg, wchodzi: części ekstrakcyjne, celuloza, hemiceluloza, lignina oraz substancja mineralna.

3.3.2. Analiza techniczna

Analiza techniczna obejmowała oznaczenie zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu w surowcach oraz wytworzonych biowęglach. W celu uśrednienia wyników, każde oznaczenie zostało przeprowadzone w dwóch równoległych pomiarach.

3.3.2.1. Zawartość wilgoci

Oznaczenie zawartości wilgoci (W^a) w badanych próbkach zostało wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 18134-2:2017-03 [147]. Pomiar polega na pomiarze ubytku masy naważki biomasy lub biowęgla wynoszącej $1 \pm 0,1$ g. W tym celu odważoną próbkę umieszcza się w suszarce laboratoryjnej nagrzanej do 105 ± 5 °C na 90 minut. Po wystudzeniu próbki wykonano pomiar masy.

Zawartość wilgoci została obliczona na podstawie równania (3):

$$W^a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \% \quad (3)$$

gdzie, W^a to zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %; m_1 to masa naczynka razem z odważką przed pomiarem, g; m_2 to masa naczynka z odważką po suszeniu, g; m_3 to masa pustego naczynka, g.

3.3.2.2. Zawartość części lotnych

Oznaczenie zawartości części lotnych (VM) w badanych próbkach zostało wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 18123:2016-01 [148]. Do naczynka z pokrywką odważono $1 \pm 0,1$ g materiału i umieszczono w piecu nagrzanym do 850 ± 10 °C na 7 minut. Po wystudzeniu próbki wykonano pomiar masy.

Zawartość części lotnych została obliczona na podstawie równania (4):

$$VM^{daf} = \left(\frac{\Delta m}{m} \times 100 \% - W^a \right) \times \frac{100}{100 - (W^a + A^a)} \quad (4)$$

gdzie, VM^{daf} to zawartość części lotnych w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy, %; Δm to ubytek masy między naważką a próbką końcową, g; m to masa odważki analitycznej użytej do pomiaru, g; W^a to zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %; A^a to zawartość popiołu wyznaczona w próbce analitycznej, %.

3.3.2.3. Zawartość popiołu

Oznaczenie zawartości popiołu (A^a) w badanych próbkach zostało wykonane zgodnie z normą PN-ISO 1171 [149]. Do ceramicznej łódeczki odważono $1 \pm 0,1$ g biomasy lub biowęgla i umieszczono w piecu o temperaturze pokojowej. Piec nagrzano do 815 ± 10 °C i utrzymywano zadaną temperaturę przez 90 minut. Po wystudzeniu próbki wykonano pomiar masy.

Zawartość popiołu została obliczona na podstawie równania (5):

$$A^a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \% \quad (5)$$

gdzie, A^a to zawartość popiołu w próbce analitycznej, %; m_1 to masa naczynka razem z odważką przed pomiarem, g; m_2 to masa naczynka z odważką po spopieleniu, g; m_3 to masa pustego naczynka, g.

Dodatkowo wyrażono zawartość popiołu w przeliczeniu na stan suchy (A^d) na podstawie równania (6):

$$A^d = A^a \times \frac{100}{100 - W^a} \quad (6)$$

gdzie, A^d to zawartość popiołu w próbce w przeliczeniu na stan suchy, %; A^a to zawartość popiołu w próbce analitycznej, %; W^a to zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %;

3.3.2.4. Zawartość fixed carbon (FC)

Zawartość węgla związanego z materią stałą (*fixed carbon* – FC), obliczono za pomocą równania (7):

$$FC^d = 100 - VM^d - A^d \quad (7)$$

gdzie, FC^d to zawartość w próbce w przeliczeniu na stan suchy, %; VM^d oraz A^d to zawartości odpowiednio części lotnych oraz popiołu w próbce w przeliczeniu na stan suchy, % [150].

3.3.3. Analiza składu elementarnego C,H,N,S

Analizę składu elementarnego wykonano za pomocą analizatora Vario III Elemental Analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Niemcy). Zawartość wodoru w próbce została przeliczona z uwzględnieniem poprawki na wilgoć w materiale, zgodnie z równaniem (8):

$$H^a = H - 0,1119 \times W^a \quad (8)$$

gdzie, H^a to zawartość wodoru w próbce z pominięciem wodoru pochodzącego od wilgoci, %; H to wynik zawartości wodoru otrzymany z analizatora, %; 0,1119 to współczynnik uwzględniający zawartość wodoru w wodzie; W^a to zawartość wilgoci w próbce analitycznej.

Zawartość siarki była podawana wyłącznie w przeliczeniu na stan suchy (S^d).

Dla próbek o udziale substancji mineralnej powyżej 7 % mas. zawartość tlenu obliczano z różnicy za pomocą równania (9):

$$O^{diff} = 100 - (C^d + H^d + N^d + S^d + A^d) \quad (9)$$

gdzie, O^{diff} – zawartość tlenu w próbce obliczona z różnicy, %; C^d , H^d , N^d oraz S^d – zawartości poszczególnych pierwiastków w próbce po przeliczeniu na stan suchy, %; A^d – zawartość substancji mineralnej w próbce w przeliczeniu na stan suchy, %.

W przypadku, gdy udział substancji mineralnej był mniejszy niż 17 % mas., zawartość tlenu obliczano z różnicy za pomocą równania (10):

$$O^{diff} = 100 - (C^{daf} + H^{daf} + N^{daf} + S^d) \quad (10)$$

gdzie, O^{diff} to zawartość tlenu w próbce obliczona z różnicy, %; C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} to zawartości poszczególnych pierwiastków w próbce po przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy, %; S^d to zawartość siarki w przeliczeniu na stan suchy, %.

3.3.4. Porozymetria rtęciowa

Za pomocą porozymetru rtęciowego (Micromeritics AutoPore IV 9510, Micromeritics Instrument CORP, Norcross, GA, USA) wyznaczono objętość porów,

porowatość oraz gęstość nasypową biowęgla. Próbki badano w zakresie ciśnień. 0,1–400 MPa.

3.3.5. Adsorpcja – desorpcja azotu w 77 K

Powierzchnia właściwa (S_{BET}) badanych węgli aktywnych była badana za pomocą aparatu NOVA 2200 Gas Sorption Analyser (Boynton Beach, FL, USA). Przed pomiarem próbki były odgazowywane przez noc w temperaturze 300 °C. Powierzchnię właściwą obliczono metodą BET, przy $p/p_0 \leq 0,15$. Dystrybucja rozmiarów porów została wyznaczona metodą QSDFT dla adsorpcji par azotu w 77 K.

3.3.6. Ciepło spalania

Wartość ciepła spalania (Q_s) biowęgla została wyznaczona zgodnie z normą ISO 1928:2009 [151]. Na podstawie otrzymanych wartości ciepła spalania, obliczono parametry energetyczne badanych materiałów.

3.3.7. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)

Badania spektroskopowe w podczerwieni (FT-IR) przeprowadzono za pomocą urządzenia Vertex 70v spectrometer (Bruker) z rozdzielczością 4 cm^{-1} oraz skanami w zakresie 4000–400 cm^{-1} . Widma w podczerwieni zbierano stosując przystawkę ATR. Rozdzielacz wiązki był wykonany z KBr. Na diamentowej przystawce ATR umieszczono niewielką ilość badanego materiału i uruchomiono pomiar.

3.3.8. Analiza morfologii powierzchni skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)

Obrazowanie powierzchni zostało wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym Jeol JSM-6610LVnx (JEOL USA Inc., Peabody, MA, USA). Napięcie przyspieszające elektronów podczas pomiarów wynosiło 8 kV. Zdjęcie SEM-EDX zostało wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego (EVO LS15, Zeiss, Oberkochen, Niemcy), przy napięciu przyspieszającym elektronów 20 kV za pomocą spektrometru rentgenowskiego (Brucker Optics Inc., Billerica, MA, USA).

3.3.9. pH_{pzc}

Pomiar punktu zobojętnienia powierzchni (pH_{pzc}) wykonano zgodnie z metodą zaprezentowaną przez *Moreno-Castilla i wsp.* [152]. Do polipropylenowych pojemników

odważono około $1 \pm 0,01$ g badanego biowęgla/węgla aktywnego i zalano 20 cm^3 przygotowanej wcześniej wody destylowanej wolnej od CO_2 . Zakręcono pojemniki, ustawiono je na wytrząsarce laboratoryjnej i mieszano przez 24 godziny z szybkością 140 rpm. Po 24 godzinach zmierzono pH roztworu za pomocą pH – metru, wyznaczając tym samym wartość pH_{pzc}.

3.3.10. Badania wytrzymałości

Wytrzymałość biowęgla oraz surowców, badano w następujący sposób. Przed pomiarem rozdrobniono $1,5 \pm 0,01$ g materiału do uziarnienia $1,25\text{--}0,63$ mm. Frakcję przeniesiono do cylindrycznej tuby i zaopatrzono w 12 stalowych kul o średnicy 8 mm każda. Cylinder wprowadzono w ruch z szybkością obrotową 25 rpm i utrzymywano stałą szybkość przez 8 minut. Następnie wysypano zawartość cylindra na sita i dokonano analizy sitowej z rozróżnieniem 3 frakcji: $>0,63$ mm; $0,63\text{--}0,2$ mm oraz $<0,2$ mm [153].

3.3.11. Oznaczenie składu pierwiastkowego popiołów metodą ICP OES

Przed pomiarem wszystkie badane próbki rozłożono na mokro w układzie zamkniętym wspomagany energią mikrofalową z zastosowaniem mikrofalowego systemu reakcyjnego Multiwave PRO. Do naczynek teflonowych odważono około $0,12\text{--}0,16$ g analizowanych próbek. Do każdej z próbek dodano 5 cm^3 65% HNO_3 (Merck, Niemcy). Naczynka teflonowe wraz z zawartością umieszczono w rotorze i włożono do mineralizatora mikrofalowego. Po zakończonym programie temperaturowym próbki przeniesiono ilościowo do polipropylenowych pojemników o pojemności 30 cm^3 , uzupełniając wodą dejonizowaną do 20 g. Roztwory otrzymane w wyniku rozkładu na mokro sączono przez filtry strzykawkowe wykonane z PTFE o średnicy $0,45 \mu\text{m}$. Wszystkie roztwory (próbki po rozkładzie na mokro, roztwory do krzywych kalibracji) przygotowywano wagowo w celu uniknięcia różnic związanych z gęstością roztworów.

Przed oznaczaniem zawartości pierwiastków metodą ICP OES, roztwory próbek rozcieńczono i analizowano, stosując metodę 5-punktowych krzywych kalibracyjnych. Pierwiastki analizowano dla następujących linii analitycznych: Al ($396,1 \text{ nm}$), Ca ($317,9 \text{ nm}$), Fe ($238,2 \text{ nm}$), K ($766,4 \text{ nm}$), Mg ($280,2$ oraz $285,2 \text{ nm}$), Na ($589,5 \text{ nm}$), P ($213,6 \text{ nm}$), S ($181,9 \text{ nm}$) oraz Si ($250,6 \text{ nm}$).

3.4. Badania potencjalnych zastosowań wytworzonych materiałów

3.4.1. Adsorpcja jonów Cr(III) – kinetyka oraz statyka procesu adsorpcji

Adsorpcję jonów chromu z roztworów wodnych prowadzono w kolbach Erlenmeyera o pojemności 250 cm³. Naważono do nich dokładnie 0,2±0,001 g biowęgla. Przygotowano roztwór jonów Cr(III) o stężeniu 300 mg·dm⁻³ wykorzystując dziewięciowodny azotan (V) chromu (III), Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (Honeywell – Fluka, Bukareszt, Rumunia). Stosując 0,1 mol·dm⁻³ mianowane roztwory kwasu solnego (HCl) oraz wodorotlenku sodu (NaOH) (Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Polska) nastawiono pH 5,00±0,05. Do kolby z naważką biowęgla wprowadzono 200 cm³ świeżo przygotowanego roztworu jonów Cr(III), w celu uzyskania stężenia biomasy w roztworze równego 1 g·dm⁻³. Kolbę umieszczono na wytrząsarce laboratoryjnej (IKA KS 260 basic, IKA-Werke GmbH & Co., Staufen im Breisgau, Niemcy), uruchomiono wytrząsanie z szybkością 200 rpm i rozpoczęto pomiar czasu. W wyznaczonych odstępach czasu: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 oraz 180 min, pobierano z kolby Erlenmeyera 7 cm³ i sączono przez lejek z filtrem do odbieralników.

Do próbek odważono 0,095±0,001 g kwasu wersenowego (EDTA) (Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Polska) i odmierzono do nich 4 cm³ pobranych próbek. Jako ślepą próbę, zamiast roztworu pobrano 4 cm³ wody destylowanej. W celu rozpuszczenia EDTA oraz utworzenia barwnego, fioletowego kompleksu jonów Cr(III) z EDTA, próbki umieszczono na 10 minut w łaźni wodnej o temperaturze 90 °C. Następnie próbki ochłodzono i zmierzono absorbancję próbek przy użyciu spektrofotometru UV-Vis (V-5000, Shanghai Metash Instruments Co., Shanghai, Chiny), przy długości fali λ 540 nm. Stężenie jonów Cr(III) obliczono za pomocą równania krzywej wzorcowej wykonanej przed pomiarem.

Zdolność usuwania jonów chromu była wyrażona jako pojemność sorpcyjna (q_t), którą obliczano za pomocą równania (11):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (11)$$

gdzie, q_t to pojemność sorpcyjna po czasie t (min) prowadzenia adsorpcji, mg·g⁻¹; C_0 to początkowe stężenie jonów Cr(III), mg·dm⁻³; C_t to stężenie jonów Cr(III) w roztworze po

czasie t (min) prowadzenia adsorpcji, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; V to objętość roztworu jonów Cr(III) użyta do procesu, L ; W to naważka biowęgla, g .

Zestawiono wartości eksperymentalne wyznaczonych pojemności sorpcyjnych (q_t) z wartościami obliczonymi przy użyciu modelu: (i) pseudo – pierwszorzędowego, (ii) pseudo – drugorzędowego, (iii) Elovicha oraz (iv) Banghama.

(i) Model pseudo – pierwszorzędowy jest wyrażany w formie liniowej równaniem (12):

$$\ln(q_{\text{exp}} - q_t) = \ln(q_{\text{eq}}) - k_1 \times t \quad (12)$$

gdzie, q_{exp} , q_t oraz q_{eq} to pojemności sorpcyjne odpowiednio: odczytane z ostatniego pomiaru na wykresie, po czasie t (min) oraz w stanie równowagi, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 to stała szybkości reakcji modelu pseudo – pierwszorzędowego, min^{-1} .

(ii) Model pseudo – drugorzędowy jest wyrażany w formie liniowej równaniem (13):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_{\text{eq}}^2} + \frac{1}{q_{\text{eq}}} \times t \quad (13)$$

gdzie, q_t oraz q_{eq} to pojemności sorpcyjne odpowiednio: po czasie t (min) oraz w stanie równowagi, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 to stała szybkości reakcji modelu pseudo – drugorzędowego, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

(iii) Model Elovicha jest wyrażany w formie liniowej równaniem (14):

$$q_t = \frac{1}{b} \times \ln(a \times b) + \frac{1}{b} \times \ln(t) \quad (14)$$

gdzie, q_t to pojemność sorpcyjna po czasie t (min), $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; a ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) oraz b ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) to stałe równania Elovicha.

(iv) Model Banghama jest wyrażany w formie liniowej równaniem (15):

$$\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t \times m} \right) \right] = \log \left(\frac{k_0 \times m}{2,303 \times V} \right) + \alpha \times \log(t) \quad (15)$$

gdzie, C_0 to początkowe stężenie jonów Cr(III) , $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; q_t to pojemność sorpcyjna po czasie t (min), $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; m to masa biowęgla w przeliczeniu na 1 dm^3 roztworu, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$;

V to objętość roztworu, dm^3 ; k_0 to stała modelu Banghama, $\text{dm}^6 \cdot \text{g}^{-1}$; α to bezwymiarowa stała modelu Banghama.

W celu poznania mechanizmu adsorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych przeprowadzono badania statyki sorpcji. Przygotowano roztwory jonów Cr(III) o stężeniach: 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 oraz 300 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Za pomocą 0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworów NaOH oraz HCl , wyregulowano ich pH do wartości $5,00 \pm 0,05$. Do kolb Erlenmeyera odważono $0,040 \pm 0,001$ g biowęgla. Dodano 40 cm^3 roztworu o odpowiednim stężeniu jonów Cr(III) i wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 2 godziny. Czas ten wyznaczono na podstawie badań kinetyki procesu adsorpcji jonów Cr(III) , jako równowagowy. Po procesie adsorpcji z każdej kolby przesączono 7 cm^3 roztworu. Z przesączu pobrano do analizy 4 cm^3 roztworu do próbówki z odważonym wcześniej $0,095 \pm 0,001$ g EDTA. Probówki umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 90 °C na 10 minut. Po ostudzeniu zmierzono stężenie jonów Cr(III) w roztworze.

Mechanizm procesu badano zestawiając wartości eksperymentalne z wartościami modelowymi: (i) Langmuira oraz (ii) Freundlicha.

(i) Model Langmuira jest wyrażany w formie liniowej równaniem (16):

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_L \times q_{\text{max}}} + \frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} \quad (16)$$

gdzie, C_{eq} to równowagowe stężenie jonów Cr(III) w roztworze po procesie, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; q_{eq} to wartość pojemności sorpcyjnej w stanie równowagi, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_{max} to wartość pojemności sorpcyjnej wyznaczona z równania, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L to stała modelu Langmuira, $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

Z modelu Langmuira wyznaczono wartość bezwymiarowego parametru (R_L) obliczanego za pomocą równania (17):

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \times K_L} \quad (17)$$

gdzie, C_0 to początkowe stężenie jonów Cr(III) , $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; K_L to stała modelu Langmuira, $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

(ii) Model Freundlicha jest wyrażany w formie liniowej równaniem (18):

$$\ln(q_{\text{eq}}) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \times \ln(C_{\text{eq}}) \quad (18)$$

gdzie, q_{eq} to wartość pojemności sorpcyjnej w stanie równowagi, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_{eq} to równowagowe stężenie jonów Cr(III) w roztworze po procesie, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $1/n$ to bezwymiarowy współczynnik heterogeniczności; K_F to stała modelu Freundlicha.

3.4.2. Preparatyka węgli aktywnych

Węgłe aktywne zostały wytworzone metodą aktywacji chemicznej z wykorzystaniem wodorotlenku potasu (KOH). W niklowej łódeczce umieszczano mieszaninę KOH:biowęgiel 3:1 (g/g) przygotowaną przez dokładnie wymieszane $3 \pm 0,001$ g biowęgla wytworzonego w procesie pirolizy (w 400, 500, 600 oraz 800 °C) z $12 \pm 0,001$ g stałego KOH (Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Polska). Następnie łódeczkę umieszczono w poziomym piecu elektrycznym (PRC40HM, Czyłok Sp. z o.o., Jastrzębie Zdrój, Polska) wewnątrz kwarcowej rury o średnicy 50 mm i doprowadzono azot o czystości 5.0 z przepływem $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Szybkość narostu temperatury w piecu wynosiła $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Proces aktywacji prowadzono w 800 °C, a czas utrzymywania próbki w tej temperaturze wynosił 1 godzinę. Po zakończeniu procesu, wytworzone węgle aktywne były chłodzone w przepływie azotu do osiągnięcia temperatury pokojowej. Produkt przesypało do wysokiej zlewki i zalano 50 cm^3 HCl o stężeniu 5 % i pozostawiono na 30 minut. Po tym czasie umieszczono zlewkę w łaźni ultradźwiękowej na kolejne 30 minut. Węgłe aktywne przesączono i przemywano obficie gorącą wodą destylowaną o temperaturze 95 °C do zaniku jonów chlorkowych (Cl^-) w odcieku (oznaczenie wykonano przez zmieszanie 1 cm^3 odcieku z 2 kroplami $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 (Avantor Performance Materials Poland S.A., Gliwice, Polska). Węgłe aktywne były suszone na powietrzu przez 12 godzin, a następnie w suszarce w temperaturze $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ przez kolejne 12 godzin.

3.4.2.1. Adsorpcja izoproturonu na węglach aktywnych

Wytworzone węgle aktywne badano jako adsorbenty izoproturonu (IPU) z roztworów wodnych. W pierwszej kolejności przygotowano roztwór izoproturonu (Isoproturon PESTANAL, Merck, Bratysława, Słowacja) o stężeniu $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Do kolby Erlenmeyera o pojemności 300 cm^3 odważono $10 \pm 0,1$ mg węgla aktywnego

i wleto 200 cm³ roztworu izoproturonu. Kolbę umieszczono na wytrząsarce laboratoryjnej (Elpin+ 358A, Elpinplus s.c., Lubawa, Polska) i ustawiono szybkość obrotów na 140 rpm przy amplitudzie 7. Od razu po uruchomieniu wytrząsarki rozpoczęto pomiar czasu. Z kolby pobierano 5 cm³ próbki w odstępach czasu: 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300, 600 oraz 1440 minut. Po przesączeniu przez lejek pobierano 4 cm³ próbki i mierzono absorbancję IPU w roztworze przy długości fali λ 240 nm na spektrofotometrze UV-Vis (HITACHI U-2800A, Hitachi High Tech Co., Tokio, Japonia). Za pomocą przygotowanej krzywej wzorcowej obliczono stężenie IPU w roztworze oraz pojemność sorpcyjną badanych węgli aktywnych. Wartości eksperymentalne zestawiono z wartościami modelowymi (pseudo – pierwszorzędowym, pseudo – drugorzędowym, Elovicha oraz Banghama).

3.4.3. Właściwości energetyczne biowęgla

W celu określenia właściwości energetycznych badanych biowęgla dokonano ich porównania przez zestawienie wartości ciepła spalania oraz dwóch parametrów: wskaźnika zagęszczenia energetycznego oraz wydajności energetycznej. Wskaźnik zagęszczenia energetycznego (EDR *ang. Energy Densification Ratio*) obliczono na podstawie równania (19):

$$EDR = \frac{Q_{s\text{biowęgla}}}{Q_{s\text{surowca}}} \quad (19)$$

gdzie, EDR to wskaźnik zagęszczenia energetycznego; $Q_{s\text{ biowęgla}}$ to ciepło spalania danego biowęgla, MJ kg⁻¹; $Q_{s\text{ surowca}}$ to ciepło spalania surowca, z którego wytworzono biowęgiel, MJ kg⁻¹.

Wydajność energetyczną (EY) obliczono na podstawie równania (20):

$$EY = Y \times EDR \quad (20)$$

gdzie, EY to wydajność energetyczna, %; Y to wydajność produktu stałego po procesie termochemicznej konwersji (obliczone na podstawie równania 2), %; EDR to wskaźnik zagęszczenia energetycznego.

3.4.4. Badanie zdolności biowęgla do stymulowania kiełkowania nasion

Wybrane biowęgla były badane jako stymulatory kiełkowania nasion rzodkiewki. W tym celu wybrano biowęgla z zielonych odpadów po uprawie pomidora: P300, P600 oraz P800; oraz rogatka sztywnego: R300, R600 oraz R800. Do szalek Petriego odważono $5 \pm 0,1$ g waty bawełniano – wiskozowej i zwilżono 25 cm^3 wody destylowanej. Następnie na czterech szalkach usypano $0,1 \pm 0,001$ g badanego biowęgla. Po równomiernym rozprowadzeniu biowęgla na szalkach, ułożono na nich 25 nasion rzodkiewki, w 5 rzędach, w odległościach ok. 5 mm. Podłoże wraz z nasionami skropiono równomiernie 5 cm^3 wody destylowanej i przykryto stożkowymi, przezroczystymi wieczkami. Próbę kontrolną stanowiły 4 szalki Petriego z watą i ułożonymi 25 nasionami rzodkiewki na każdej szalce, bez odważki 0,1 g biowęgla. Szalki umieszczono na półce ze świetlówką i automatycznym załącznikiem światła z programatorem włączającym i wyłączającym światło co 12 godzin. Czas kiełkowania wynosił 8 dni. W tym czasie, systematycznie nawadniano nasiona wodą destylowaną: dzień 2: 4 cm^3 , dzień 3: 4 cm^3 , dzień 4: 4 cm^3 – w tym dniu usunięto również stożkowe wieczka, dzień 5: 8 cm^3 , dzień 6: 8 cm^3 , dzień 7: 8 cm^3 , dzień 8: zbiór i pomiary wykiełkowanych nasion.

Pomiary wykiełkowanych nasion polegały na zmierzeniu długości kiełków (łodygi z liściem po usunięciu korzonków) oraz zawartości chlorofilu w liściach za pomocą chlorofilomierza SPAD (502 Plus, Spectrum Technologies, Inc., Aurora, IL, USA), a zasada pomiaru polega na określeniu różnicy gęstości światła przy dwóch długościach fal.

Dla serii, w której zebrano najwięcej zdrowych i wykiełkowanych nasion powtórzono test kiełkowania stosując naważki: 0,1; 0,2; 0,3 oraz $0,5 \pm 0,001$ g. Sposób rozłożenia nasion oraz częstotliwość podlewania były takie same jak opisano powyżej.

Zebrane dane przeanalizowano za pomocą programu Statistica (StatSoft). W pierwszej kolejności badano normalność rozkładu danych wykorzystując test statystyczny Shapiro-Wilka (dla $p > 0,05$ – rozkład normalny). Po uzyskaniu informacji o normalności rozkładu, wykonano test jednorodności wariancji Browna-Fosythea (dla $p > 0,05$ ma miejsce jednorodność wariancji). Badanie różnic statystycznie istotnych pomiędzy grupami niezależnymi wykonano stosując test porównań wielokrotnych ANOVA.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Charakterystyka surowców

Surowce zostały scharakteryzowane pod względem ich składu chemicznego, zawartości substancji mineralnej, wilgoci, części lotnych oraz składu elementarnego. Przeprowadzone badania miały na celu wstępną charakterystykę surowców oraz ocenę możliwości ich wykorzystania do produkcji biowęgla o określonym zastosowaniu.

Wyniki analizy technicznej zostały przedstawione w Tabeli 7. Uzyskane wyniki wykazały, że surowce wybrane do badań różnią się zawartością substancji mineralnej. Największą zawartością substancji mineralnej tj. 19,7; 18,5 oraz 17,6 % mas. charakteryzowały się odpowiednio alga słodkowodna (A), zielone odpady po uprawie pomidora (P) oraz rogatek sztywny (R).

Tabela 7. Analiza techniczna algi słodkowodnej (A), miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD), kwiatów olszy czarnej (OCK), ostropestu plamistego (OP), zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz rogatek sztywnego (R).

Nazwa próbki	Analiza techniczna		
	W ^a , % mas.	A ^d , % mas.	VM ^{daf} , % mas.
A	6,1±0,1	19,7±0,1	84,5±0,5
Mi	6,4±0,2	0,1±0,0	81,7±0,3
OCD	7,5±0,1	0,5±0,0	81,8±0,3
OCK	6,4±0,1	2,6±0,1	84,2±0,2
OP	7,6±0,2	4,6±0,1	83,2±0,4
P	10,4±0,1	18,5±0,1	86,4±0,5
R	8,4±0,1	17,6±0,1	76,1±0,6

W^a – wilgoć (w stanie analitycznym); A^d – popiół (w stanie suchym); VM^{daf} – części lotne (w stanie suchym i bezpopiołowym).

Najmniej substancji mineralnej posiadały miskant olbrzymi (Mi) oraz drewno olszy czarnej (OCD), odpowiednio 0,1 oraz 0,5 % mas popiołu. Kwiaty olszy czarnej (OCK) oraz ostropest plamisty (OP) zawierały odpowiednio 2,6 oraz 4,6 % mas. substancji mineralnej. Zawartości części lotnych były porównywalne dla wszystkich surowców i mieściły się w przedziale od 76,1 do 86,4 % mas. Najmniejszą ich ilość posiadał rogatek sztywny (R), podczas gdy największą zielone odpady po uprawie pomidora (P). Wilgoć badanych surowców przekraczała 6 % mas. i mogła wynikać z obecności hydrofilowych ugrupowań obecnych w materiale, zdolnych do wiązania cząsteczek wody.

Aby móc lepiej poznać naturę substancji mineralnej, wykonano analizę ICP OES popiołów po spaleniu surowców, a wyniki przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Analiza składu popiołów otrzymanych po spaleniu próbek biomasy: alga słodkowodna (A), mискant olbrzymi (Mi), drewno olszy czarnej (OCD), kwiaty olszy czarnej (OCK), ostropest plamisty (OP), zielone odpady po uprawie pomidora (P) oraz rogatek sztywny (R).

Składnik	Zawartość	Popioły po spaleniu biomasy						
		A	Mi	OCD	OCK	OP	P	R
Al	g·kg ⁻¹	4,0±0,0	8,0±0,0	3,0±0,0	16,9±0,0	0,6±0,0	4,1±0,0	12,5 ±0,1
Ca	g·kg ⁻¹	239,0±1,6	151,0±0,5	310,0±1,2	93,0±0,2	53,0±0,0	262,0±3,1	31,0±0,2
Fe	g·kg ⁻¹	8,8±0,1	1,6±0,0	2,5±0,0	12,6±0,1	2,2±0,0	2,6±0,0	22,9±0,1
K	g·kg ⁻¹	0,1±0,0	82,7±0,2	104,4±0,3	18,7±0,2	172,0±1,4	50,4±0,2	70,9±0,2
Mg	g·kg ⁻¹	16,1±0,2	36,3±0,2	33,2±0,1	35,5±0,4	107,3±0,7	52,7±0,3	22,2±0,1
Na	g·kg ⁻¹	4,4±0,0	4,0±0,0	3,4±0,1	7,0±0,1	17,2±0,1	1,5±0,0	8,5±0,0
P	g·kg ⁻¹	11,8±0,1	14,1±0,1	31,8±0,1	25,7±0,1	147,5±0,7	10,1±0,0	23,8±0,1
S	g·kg ⁻¹	89,7±0,5	38,0±0,4	30,1±0,3	22,0±0,2	4,7±0,0	75,9±0,9	17,6±0,6
SiO₂*	g·kg ⁻¹	570±0,0	79,0±0,0	1,5±0,2	174,0±30,0	0,2±0,0	32,3±0,0	608,0±9,0

* zawartość krzemionki podano jako sumę wartości otrzymanych w próbkach po rozkładzie na mokro – oznaczenie w roztworze metodą ICP OES; oraz przez zważenie osadu po mineralizacji.

W popiołach analizowano zawartości Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S oraz Si. Udziały poszczególnych pierwiastków wskazują na zróżnicowanie natury substancji mineralnej obecnej w różnych rodzajach biomasy. Najwięcej krzemu (w przeliczeniu na SiO₂), tj. 570 i 608 g·kg⁻¹ było zawarte w popiołach rogotka sztywnego (R) oraz algi słodkowodnej (A). Metale alkaliczne, w szczególności wapń, potas oraz magnez były najliczniejszymi składnikami wszystkich badanych surowców. Najwięcej żelaza (około 23 g·kg⁻¹) występowało w popiołach (R) oraz (A). Z kolei istotnym składnikiem substancji mineralnej w popiołach (A), (P) oraz (Mi) była siarka.

W Tabeli 9 zestawiono wyniki analizy elementarnej surowców.

Tabela 9. Analiza elementarna algi słodkowodnej (A), mискanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD), kwiatów olszy czarnej (OCK), ostropestu plamistego (OP), zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz rogotka sztywnego (R).

Nazwa próbki	Analiza elementarna				
	C ^{daf} , %	C ^d , %	H ^d , %	N ^d , %	S ^d , %
A	38,8±0,4	31,2±0,4	4,0±0,1	3,2±0,1	1,62±0,03
*Mi	51,7±0,1	51,7±0,1	6,1±0,1	0,1±0,0	-
OCD	53,0±0,4	52,8±0,4	5,5±0,1	1,0±0,2	0,03±0,00
OCK	50,8±0,2	49,5±0,2	5,2±0,1	1,6±0,1	0,08±0,01
OP	54,7±0,2	52,2±0,2	6,2±0,2	5,7±0,1	0,18±0,02
P	49,3±0,5	40,2±0,5	4,7±0,1	3,4±0,1	1,32±0,01
R	45,5±0,5	37,5±0,5	4,0±0,1	4,4±0,1	0,46±0,01

daf – w stanie suchym i bezpopiołowym; d – w stanie suchym; *oznaczenie wykonane przy użyciu analizatora Tuspec CHN628 Leco (St. Joseph, MI, USA), AGH Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska.

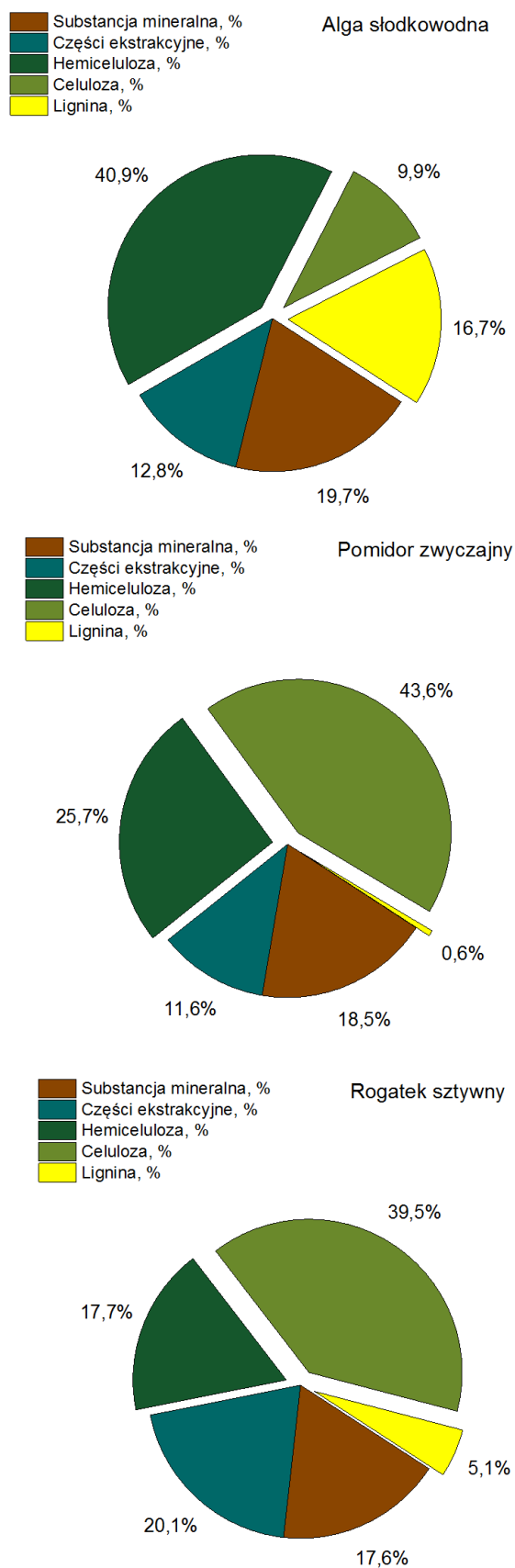
Analiza składu elementarnego wykazała, że największe zawartości pierwiastka C (w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy) posiadały ostropest plamisty (OP), drewno olszy czarnej (OCD) oraz mискant olbrzymi (Mi). Najmniejsze ilości pierwiastka C oznaczono natomiast w aldze słodkowodnej (38,8 %) oraz rogotku sztywnym (45,5 %). Miskant olbrzymi, drewno olszy czarnej oraz kwiaty olszy czarnej posiadały od 0,1 do 1,6 % azotu, co w porównaniu z innymi surowcami stanowiło niewielką zawartość. Siarka występowała w największych ilościach w aldze słodkowodnej (1,62 %), zielonych odpadach po uprawie pomidora (1,32 %) oraz rogotku sztywnym (0,46 %).

Na Rys. 10 oraz Rys. 11 przedstawiono wyniki oznaczenia składu chemicznego, tj. celulozy, hemicelulozy, ligniny, substancji mineralnej oraz części ekstrakcyjnych dla badanych surowców.

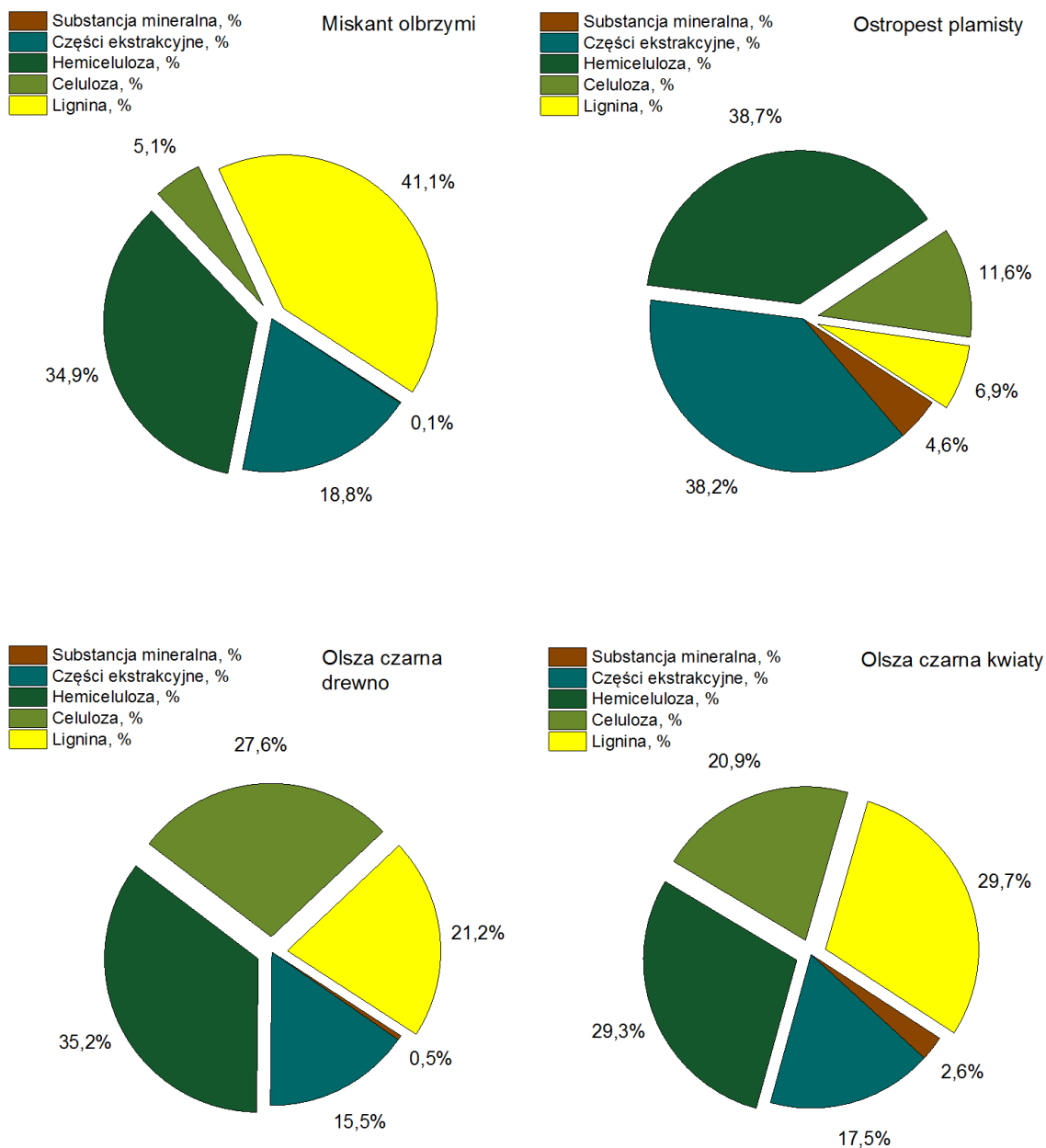
Na Rys. 10 zestawiono trzy surowce o największej zawartości substancji mineralnej (około 19 % mas.). Biomasy (R) oraz (P) posiadały zbliżone zawartości celulozy (około 40 %), podczas gdy zawartość hemicelulozy zwiększała się w kolejności (R) < (P) < (A). Najwięcej części ekstrakcyjnych oznaczono dla biomasy rogotka sztywnego (20,1 %), natomiast najmniej dla zielonych odpadów po uprawie pomidora (11,6 %). Interesującą dysproporcję zaobserwowano dla biomas wodnych: (A) oraz (R), w których udziały około 40 % masy stanowiły odpowiednio hemiceluloza oraz celuloza, co bezpośrednio może wpłynąć na zróżnicowane zachowanie się w procesach pirolizy oraz charakterystykę produktu stałego. Lignina stanowiła stosunkowo niewielki udział w przypadku (P) oraz (R), odpowiednio 0,6 % oraz 5,1 %, podczas gdy jej zawartość w (A) była najwyższa (16,7 %).

Na Rys. 11 zestawiono surowce o najmniejszej zawartości substancji mineralnej, zmieniającej się w zakresie od 0,5 do 4,6 %. Drewno olszy czarnej (OCD) oraz kwiaty olszy czarnej (OCK) nieznacznie różniły się zawartościami poszczególnych składników. Dla (OCD) dystrybucja komponentów malała w kolejności: hemiceluloza (35,2 %), celuloza (27,6 %) oraz lignina (21,2 %), natomiast dla (OCK): lignina (29,7 %), hemiceluloza (29,3 %) oraz celuloza (20,9 %). Należy też zaznaczyć, że (OCD) posiadało zaledwie 0,5 % substancji mineralnej, podczas gdy (OCK) 2,6 %. W porównaniu z drewnem oraz kwiatami olszy czarnej, miskant olbrzymi, posiadał zaledwie 0,1 % substancji mineralnej. Dominującymi komponentami (Mi) była lignina (41,1 %) oraz hemiceluloza (34,9 %). Celuloza stanowiła zaledwie 5,1 %. Miskant olbrzymi, drewno olszy czarnej oraz kwiaty olszy czarnej charakteryzowały się porównywalnymi zawartościami części ekstrakcyjnych, których ilość zmieniała się w przedziale 15,5–18,8 %. Najwięcej części ekstrakcyjnych zawierały wytloki z ostropestu plamistego (38,2 %), co wynika z obecności substancji oleistych pozostałych po wytlaczaniu oleju z jego nasion.

Surowce wybrane do badań charakteryzują się różnym udziałem składników strukturalnych, co powinno skutkować nie tylko różną wydajnością, ale także różnym składem chemicznym i właściwościami wytwarzanych biowęgli.



Rys. 10. Dystrybucja składników lignocelulozowych biomasy, substancji mineralnej oraz części ekstrakcyjnych: alga słodkowodna (A), zielone odpady po uprawie pomidora (P), rogatek sztywny (R).



Rys. 11. Dystrybucja składników lignocelulozowych biomasy, substancji mineralnej oraz części ekstrakcyjnych miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD) oraz kwiatów olszy czarnej (OCK).

Na podstawie przeprowadzonej analizy technicznej, analizy elementarnej oraz składu chemicznego, wskazano kierunki zastosowania biowęgla otrzymanych z badanych surowców:

- (i) Adsorpcja jonów Cr(III) z roztworów wodnych: alga słodkowodna (A), rogatek sztywny (R) oraz zielone odpady po uprawie pomidora (P); ze względu na wysokie zawartości substancji mineralnej, która może korzystnie wpływać na proces adsorpcji.
- (ii) Preparatyka węgla aktywnych oraz adsorpcja izoproturonu: drewno olszy czarnej (OCD), pellet mискanta olbrzymiego (Mi) oraz wytloki ostropestu plamistego (OP); ze względu na niskie zawartości substancji mineralnej oraz wysokie zawartości pierwiastka C.
- (iii) Cele energetyczne: drewno olszy czarnej (OCD), kwiaty olszy czarnej (OCK) oraz pellet mискanta olbrzymiego (Mi); ze względu na niskie zawartości substancji mineralnej, niskie zawartości azotu oraz siarki oraz wysokie zawartości pierwiastka C.
- (iv) Cele nawozowe – kiełkowanie nasion rzodkiewki: rogatek sztywny (R) oraz zielone odpady po uprawie pomidora (P); ze względu na wysokie zawartości substancji mineralnej.

4.2. Biowęgle jako adsorbenty jonów Cr(III)

4.2.1. Charakterystyka biowęgla

Badania adsorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych wykonano stosując jako sorbenty biowęgle z algi słodkowodnej (A), zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz rogatka sztywnego (R). W celu określenia wpływu temperatury wytwarzania biowęgla na ich zdolności sorpcyjne zastosowano biowęgle otrzymane w pełnym zakresie temperatur toryfikacji i pirolizy (250–800 °C).

W Tabeli 10 przedstawiono wyniki analizy technicznej wytworzonych biowęgla, wydajności procesów toryfikacji i pirolizy, a także wartości pH_{pzc}. Zawartości wilgoci w badanych biomasach mieściły się w przedziale od 6,1 do 10,4 % mas. Na skutek termochemicznej konwersji, zawartość wilgoci w biowęglach uległy zmniejszeniu we wszystkich próbkach, niemniej nie zaobserwowano liniowości tych zmian.

Tabela 10. Analiza techniczna biowęgla z algi słodkowodnej (A), zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz rogatka sztywnego (R).

Nazwa próbki	Analiza techniczna			Y, % mas.	pH _{pzc}
	W ^a , % mas.	A ^d , % mas.	VM ^{daf} , % mas.		
A	6,1±0,1	19,7±0,1	84,5±0,5	-	-
A250	1,3±0,1	25,0±0,3	76,2±0,8	75±1	7,58±0,05
A300	1,5±0,1	30,3±0,3	68,9±0,7	63±1	8,06±0,08
A400	1,9±0,1	39,1±0,4	53,0±0,5	50±1	9,24±0,11
A500	1,6±0,1	41,7±0,5	46,5±0,5	45±1	9,83±0,07
A600	1,2±0,1	46,1±0,5	42,2±0,5	34±1	12,39±0,08
A800	0,8±0,0	54,6±0,5	14,4±0,2	33±1	13,18±0,07
P	10,4±0,1	18,5±0,1	86,4±0,5	-	-
P250	3,7±0,1	22,7±0,1	59,0±0,6	70±1	8,45±0,05
P300	4,4±0,1	27,9±0,2	60,3±0,9	56±1	9,24±0,09
P400	4,2±0,1	36,5±0,1	44,5±0,5	44±1	10,21±0,15
P500	4,4±0,1	38,8±0,3	32,4±0,6	37±1	11,17±0,21
P600	4,0±0,1	45,5±0,1	23,9±0,5	35±1	11,35±0,08
P800	4,7±0,1	45,9±0,5	8,1±0,1	27±1	13,23±0,11
R	8,4±0,1	17,6±0,1	76,1±0,6	-	-
R250	2,7±0,1	21,9±0,1	52,0±0,6	73±1	7,82±0,09
R300	3,3±0,1	31,9±0,1	39,0±0,5	58±1	8,84±0,07
R400	4,0±0,1	38,3±0,1	20,2±0,5	45±1	10,40±0,09
R500	4,3±0,1	39,9±0,2	13,5±0,1	42±1	10,84±0,08
R600	4,2±0,1	43,4±0,1	13,3±0,5	39±1	11,12±0,11
R800	4,5±0,1	47,2±0,4	9,5±0,1	38±1	11,20±0,10

W^a – wilgoć (w stanie analitycznym); A^d – popiół (w stanie suchym); VM^{daf} – części lotne (w stanie suchym i bezpopiołowym); Y – wydajność produktu stałego po procesie pirolizy; pH_{pzc} – punkt zobojętnienia powierzchni.

Dla wszystkich biowęgla zawartość W^a mieściła się w przedziale 0,8–4,7 % mas., osiągając najniższe wartości dla biowęgla z algi słodkowodnej. Obniżenie zawartości wilgoci w badanych biowęglach świadczy o zwiększeniu się hydrofobowości uzyskanych materiałów. Dzięki obróbce termicznej, wytworzone biowęgla stają się ponadto bardziej odporne na biologiczny rozkład w porównaniu z materiałem wyjściowym [154].

Ze względu na wysokie zawartości substancji mineralnej w surowcach (około 19 % mas.), zgodnie z oczekiwaniami, jej ilość w biowęglach zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury konwersji termochemicznej. W przypadku wszystkich biowęgla otrzymanych w przedziałach temperatur od 250 do 600 °C z (A), (P) oraz (R) ilości substancji mineralnej były porównywalne. Zauważalne różnice zaobserwowano jedynie w przypadku biowęgla otrzymanych w temperaturze 800 °C. Największą zawartość substancji mineralnych oznaczono dla A800 (54,6 % mas.), podczas gdy dla P800 oraz R800, zawartości były porównywalne i wynosiły około 46 % mas. Dysproporcja między udziałem substancji mineralnej w biowęglach otrzymywanych w temperaturze 800 °C, może świadczyć o zróżnicowanej naturze substancji mineralnej występującej w biomasach, co potwierdzono w analizie składu popiołów surowców (Tabela 8).

Udział części lotnych (VM) w badanych próbkach zmniejszał się wraz ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji we wszystkich biowęglach. Porównywalne zawartości VM^{daf} otrzymane dla biowęgla z (P) oraz (R) mogły wynikać ze składu biomasy wyjściowej (Rys. 10 oraz Tabela 7). Zarówno (P) jak i (R) posiadały około 40 % celulozy, podczas gdy (A) zaledwie 9,9 %. Wydajności produktu stałego wytworzonego z (P) oraz (R), do około 500 °C były porównywalne ze względu na zbliżony udział głównego składnika – celulozy, w przeciwieństwie do (A), której głównym komponentem była hemiceluloza. W temperaturze 800 °C zaobserwowano spadek wydajności P800 do 27 % mas., w porównaniu z R800 (38 % mas.), co może być związane z różną naturą substancji mineralnej w obydwu surowcach. W przypadku biowęgla wytworzonych powyżej 600 °C z rogatka sztywnego oraz algi słodkowodnej, ubytek masy był nieznaczny.

Wartości pH_{pzc} wytworzonych biowęgla były przesunięte w kierunku pH zasadowego. Wraz ze wzrostem temperatury konwersji termochemicznej pH_{pzc} rosło, osiągając dla A800 oraz P800 wartość około 13,2. W przypadku biowęgla (R), powyżej 500 °C wzrost wartości pH_{pzc} był zauważalnie mniejszy i osiągnął

w temperaturze 800 °C wartość 11,20. Wartości pH_{pzc} spowodowane były obecnością pierwiastków alkalicznych w popiołach badanych surowców (Tabela 8). *Smider i wsp.* [155] również potwierdzili obecność metali alkalicznych (Na, K, Ca, Mg) w popiołach z zielonych odpadów roślinnych i ich biowęglach.

W Tabeli 11 przedstawiono wyniki analizy elementarnej C, H, N, oraz S badanych biowęgla. W wyniku termochemicznej konwersji, zawartość pierwiastka C we wszystkich biowęglach uległa zwiększeniu wraz ze wzrostem temperatury procesu. W przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy największą zawartością pierwiastka C, charakteryzowały się biowęgla z algi słodkowodnej (73,3 % w 800 °C).

Tabela 11. Analiza elementarna biowęgla z algi słodkowodnej (A), zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz rogatka sztywnego (R).

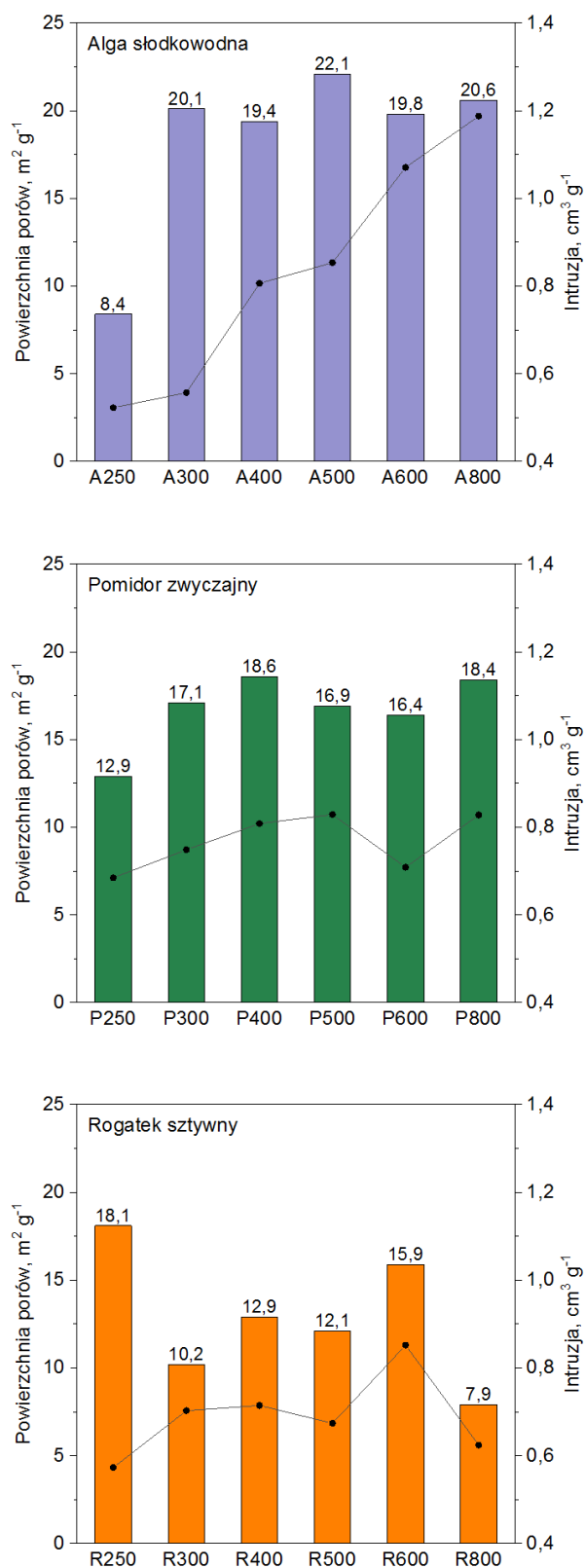
Nazwa próbki	Analiza elementarna					
	C ^{daf} , %	C ^d , %	H ^d , %	N ^d , %	S ^d , %	O ^{diff} , %
A	38,8±0,4	31,2±0,4	4,0±0,1	3,2±0,1	1,62±0,03	39,6±0,6
A250	45,5±0,4	34,1±0,4	3,6±0,1	3,7±0,1	2,16±0,05	31,2±0,2
A300	50,0±0,2	34,9±0,2	3,3±0,2	3,6±0,3	2,35±0,04	25,4±0,4
A400	54,0±0,6	32,9±0,6	2,2±0,1	3,2±0,1	2,69±0,08	19,7±0,1
A500	55,2±0,5	32,1±0,5	1,5±0,1	2,9±0,1	2,97±0,06	18,6±0,2
A600	60,8±0,4	32,7±0,4	1,1±0,1	2,6±0,1	3,08±0,04	14,3±0,3
A800	73,3±0,6	31,8±0,6	0,9±0,1	1,8±0,1	3,49±0,05	5,3±0,1
P	49,3±0,5	40,2±0,5	4,7±0,1	3,4±0,1	1,32±0,01	31,8±0,1
P250	55,2±0,5	42,7±0,5	4,3±0,2	3,6±0,1	1,52±0,01	24,8±0,2
P300	61,0±0,6	44,0±0,6	3,9±0,1	3,6±0,1	1,71±0,02	18,3±0,2
P400	63,2±0,6	40,2±0,6	3,2±0,1	3,1±0,1	2,17±0,02	14,5±0,2
P500	65,1±0,6	39,9±0,6	1,6±0,1	2,9±0,1	2,49±0,02	13,8±0,1
P600	66,2±0,6	36,1±0,6	0,9±0,1	2,4±0,1	2,44±0,04	12,2±0,2
P800	66,9±0,7	36,2±0,7	0,8±0,0	2,2±0,1	3,03±0,03	11,4±0,1
R	45,5±0,5	37,5±0,5	4,0±0,1	4,4±0,1	0,46±0,01	36,0±0,3
R250	54,3±0,6	42,4±0,6	4,5±0,1	4,8±0,1	0,42±0,01	26,0±0,3
R300	54,6±0,6	37,2±0,6	3,7±0,1	4,8±0,1	0,33±0,02	22,1±0,2
R400	56,4±0,6	34,8±0,6	2,5±0,1	4,1±0,1	0,35±0,03	19,9±0,2
R500	59,0±0,6	35,4±0,6	1,4±0,1	3,6±0,1	0,37±0,03	19,3±0,2
R600	60,9±0,6	34,4±0,6	0,8±0,0	2,9±0,1	0,42±0,04	18,0±0,2
R800	64,1±0,6	33,8±0,6	0,3±0,0	2,1±0,1	0,40±0,03	16,2±0,3

daf – w stanie suchym i bezpopiołowym; d – w stanie suchym; diff – obliczone z różnicy, $O^{\text{diff}} = 100\% - C^{\text{d}} - H^{\text{d}} - N^{\text{d}} - S^{\text{d}} - A^{\text{d}}$.

Dla biowęgla z zielonych odpadów po uprawie pomidora oraz rogatka sztywnego oznaczono porównywalne zawartości C^{daf} (około 65 % w 800 °C). Zawartość wodoru (H^d) we wszystkich biowęglach malała wraz ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji od około 4 % w materiale wyjściowym do około 0,5 % w biowęglach wytwarzanych w 800 °C. Analogicznie zmniejszała się również zawartość azotu (N^d) oraz

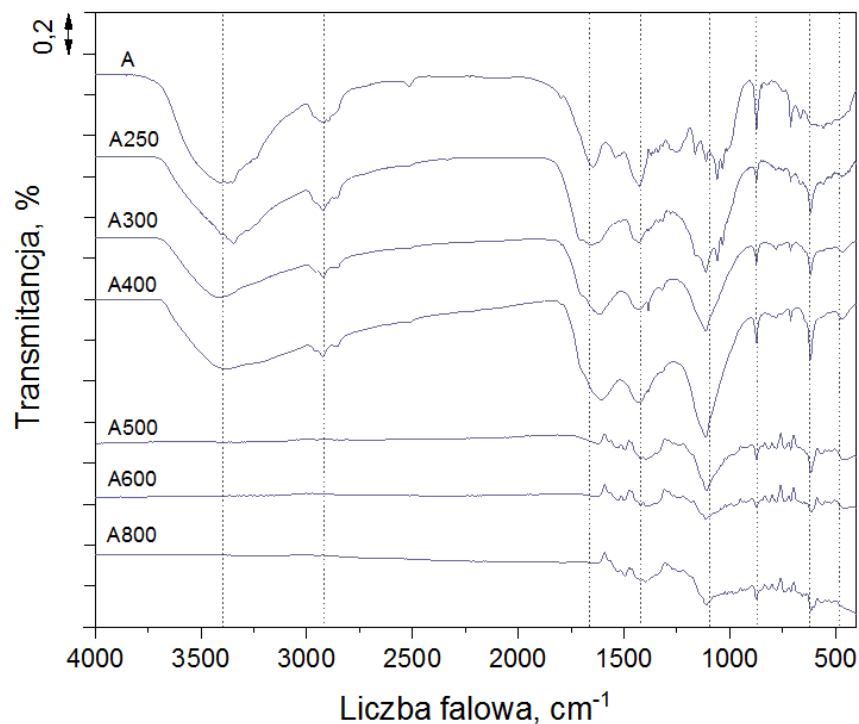
tlenu (O^{diff}). Względnie wysokie zawartości tlenu w biowęglach, szczególnie tych wytwarzanych w wysokich temperaturach, mogły być spowodowane dużymi zawartościami substancji mineralnej, która może wywierać wpływ na wynik pomiaru. Efekt ten obserwowano dla biowęgla wytworzonych z rogatka sztywnego, w którym zwiększanie temperatury od 400 do 800 °C, nie wpłynęło w zauważalny sposób na zmniejszenie zawartości tlenu, która dla R800 wynosiła 16,2 % mas. Alga słodkowodna oraz zielone odpady po uprawie pomidora zawierały w swoim składzie także siarkę (około 1,5 %), co wpłynęło na obecność tego pierwiastka w biowęglach (około 3 % mas. w biowęglach wytworzonych w 800 °C). W przypadku rogatka sztywnego, zawartość siarki była niska i wynosiła 0,46 %.

Na Rys. 12 zestawiono wyniki porozymetrii rtęciowej wykonane dla biowęgla (A), (P) oraz (R). Wszystkie badane biowęgla charakteryzowały się niskimi powierzchniami właściwymi, mieszczącymi się w przedziale od około 8 do 22 m²·g⁻¹. Nie zaobserwowano znaczącego wpływu temperatury termochemicznej konwersji na rozwinięcie powierzchni materiałów. W przypadku objętości porów, rosnącą zależność ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji zaobserwowano wyłącznie dla biowęgla z algi słodkowodnej, podczas gdy biowęgla (P) oraz (R), nie wykazywały zauważalnych tendencji. Dla wszystkich badanych biowęgla objętość porów mieściła się w przedziale około 0,5–1,2 cm³·g⁻¹. Na niewielkie rozwinięcie porowatości materiałów mogły wpłynąć uwalniane produkty lotne powstałe podczas termochemicznego rozkładu biomasy [71]. Duża zawartość substancji mineralnej oraz kondensujące lotne produkty rozkładu celulozy, hemicelulozy oraz ligniny mogły wpłynąć jednak na zatkanie kanałów, a tym samym na ograniczenie rozwinięcia powierzchni właściwej materiałów.



Rys. 12. Porozymetria rtęciowa biowęgla z algi słodkowodnej (A), zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz rogatka sztywnego (R).

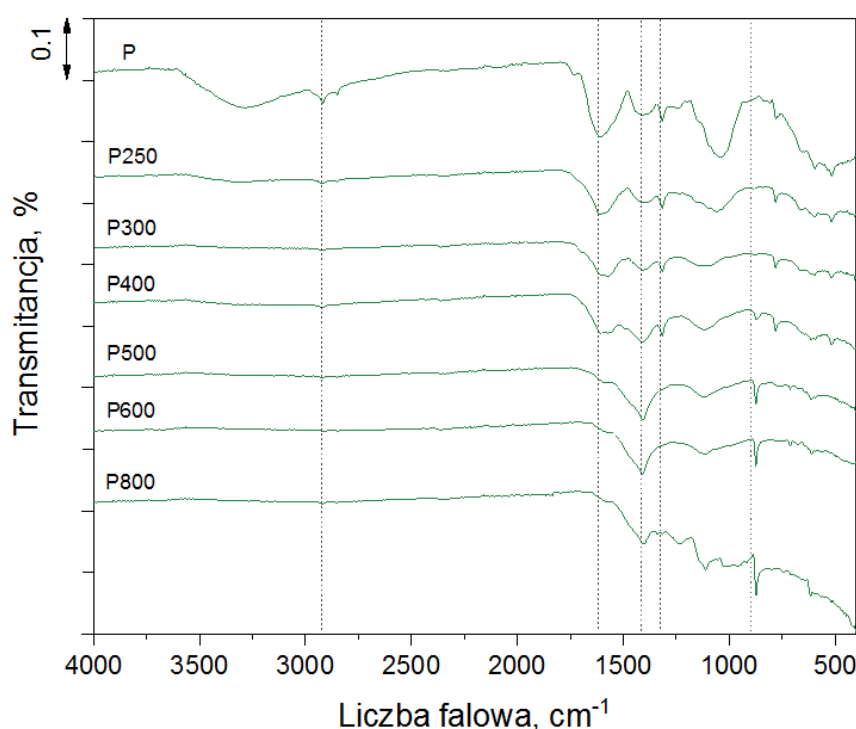
W celu badania grup funkcyjnych obecnych na powierzchni biowęgla wykonano pomiary spektroskopii FT-IR. Na Rys. 13 przedstawiono FT-IR algi słodkowodnej (A) oraz jej biowęgla.



Rys. 13. FT-IR algi słodkowodnej (A) oraz jej biowęgla.

Powierzchniowe grupy funkcyjne mogą bezpośrednio brać udział w adsorpcji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych [156]. Wraz ze wzrostem temperatury toryfikacji oraz pirolizy, zaobserwowano zmniejszenie intensywności charakterystycznych pików: 3500–3100 cm^{-1} przypisywany rozciągającym drganiom grup hydroksylowych wiązań O-H; 2970–2850 cm^{-1} od rozciągających drgań wiązania C-H w węglowodorach alifatycznych, pochodzących od grup CH oraz CH_2 . Przy około 1605 cm^{-1} zidentyfikowano rozciągające drgania wiązań C=C pochodzące od związków aromatycznych. Drgania oscylacyjne ugrupowania CH_2 obserwowano przy 1420 cm^{-1} . Pasma przy około 1111 cm^{-1} zidentyfikowano jako drgania rozciągające charakterystyczne dla wiązań Si-O-Si (mostku krzemowego), natomiast przy około 475 cm^{-1} drgania deformacyjne Si-O-Si, które są charakterystyczne dla uporządkowanych mezoporowatych struktur krzemowych (sit molekularnych m.in. SBA-15) [157,158].

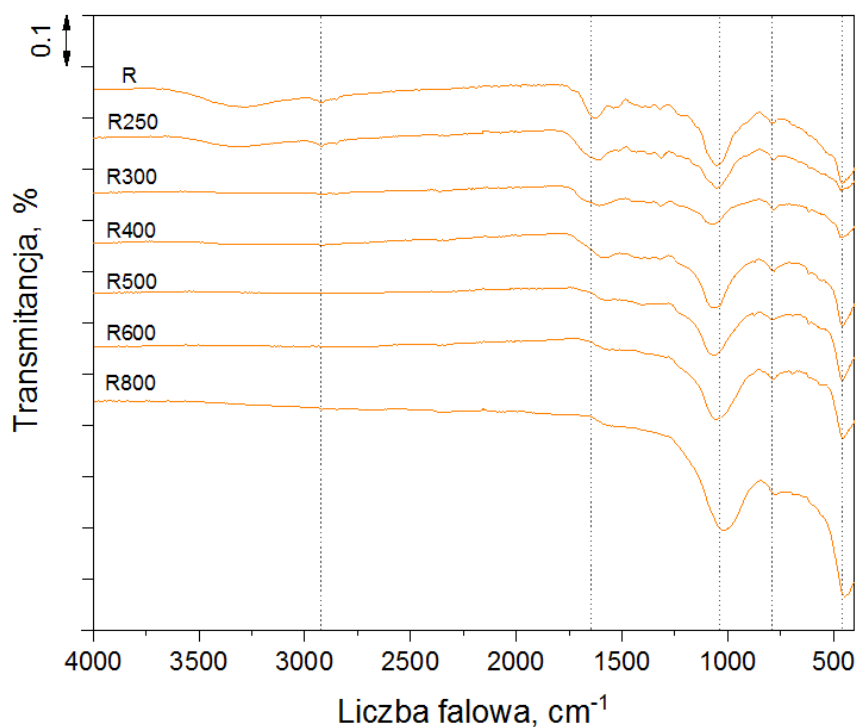
Intensywność tych pików świadczy o wysokiej zawartości krzemu w badanym materiale, który jest związany z substancją mineralną (Tabela 8). Intensywność drgania przy około 873 cm^{-1} rosła wraz ze wzrostem temperatury i zostało przypisane do wiązań C-H pierścienia aromatycznego [159]. Potwierdza to, że wraz ze wzrostem temperatury konwersji termochemicznej następowała stopniowa aromatyzacja materiału węglowego. Pik przy liczbie falowej około 618 cm^{-1} można przypisać wiązaniami Fe-O [160,161]. Obecność żelaza potwierdzono również w analizie ICP OES popiołów surowców (Tabela 8).



Rys. 14. FT-IR zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz ich biowęgli.

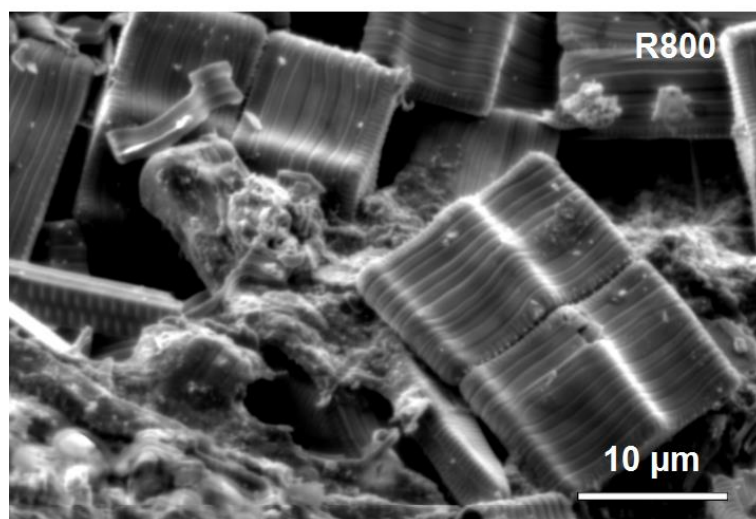
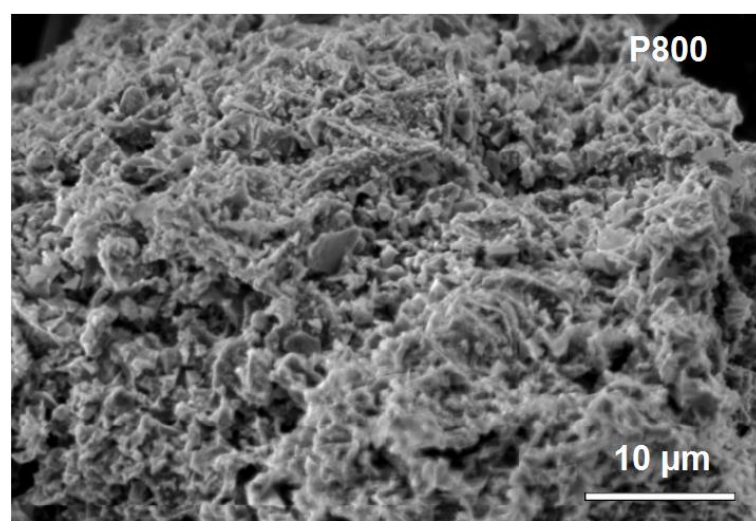
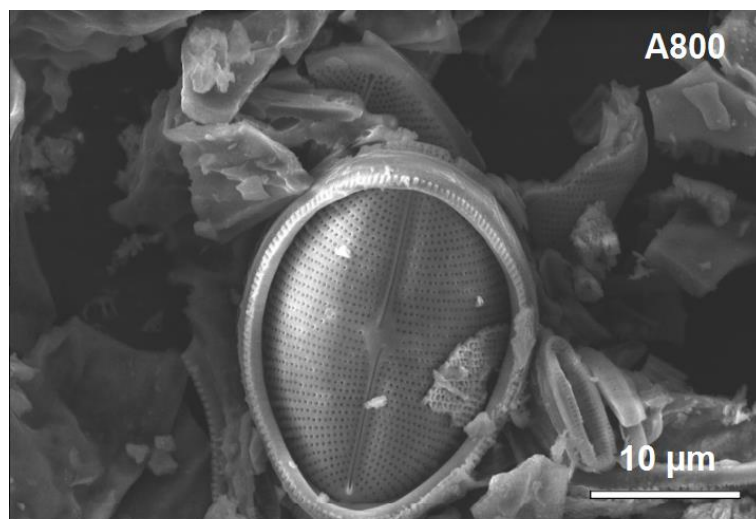
Na Rys. 14 przedstawiono FT-IR zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz wytworzonych z nich biowęgli. Stwierdzono obecność analogicznych pików charakterystycznych jak w przypadku algi słodkowodnej m.in.: $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ od wiązań O-H; $2970\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ od wiązań C-H węglowodorów alifatycznych; 1605 cm^{-1} od wiązań C=C w związkach aromatycznych; 871 cm^{-1} do drgań C-H w pierścieniu aromatycznym; a także przy około 613 cm^{-1} od wiązania Fe-O. Ponadto zaobserwowano też pasma przy około 1021 cm^{-1} , którego intensywność malała wraz ze wzrostem temperatury konwersji termochemicznej. Został on przypisany do

wiązań C-O w alifatycznych eterach i potwierdza ubytek zawartości tlenu w biowęglach wraz ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji. Należy zaznaczyć, że tlenowe grupy funkcyjne, tj. karboksylowe i hydroksylowe odgrywają ważną rolę w procesach adsorpcji metali ciężkich [162].



Rys. 15. FT-IR rogatka sztywnego (R) oraz jego biowęgla.

Na Rys. 15 przedstawiono FT-IR rogatka sztywnego (R) oraz jego biowęgla. Podobnie jak w przypadku algi słodkowodnej (A) oraz zielonych odpadów po uprawie pomidora (P), zaobserwowano podobne charakterystyczne piki. W przypadku pasma przy około 1050 cm^{-1} wystąpiło przesunięcie względem piku przy 1111 cm^{-1} obecnego w aldze słodkowodnej i przypisano go do mostku krzemowego Si-O-Si. Jego intensywność rosła wraz ze wzrostem temperatury konwersji termochemicznej.



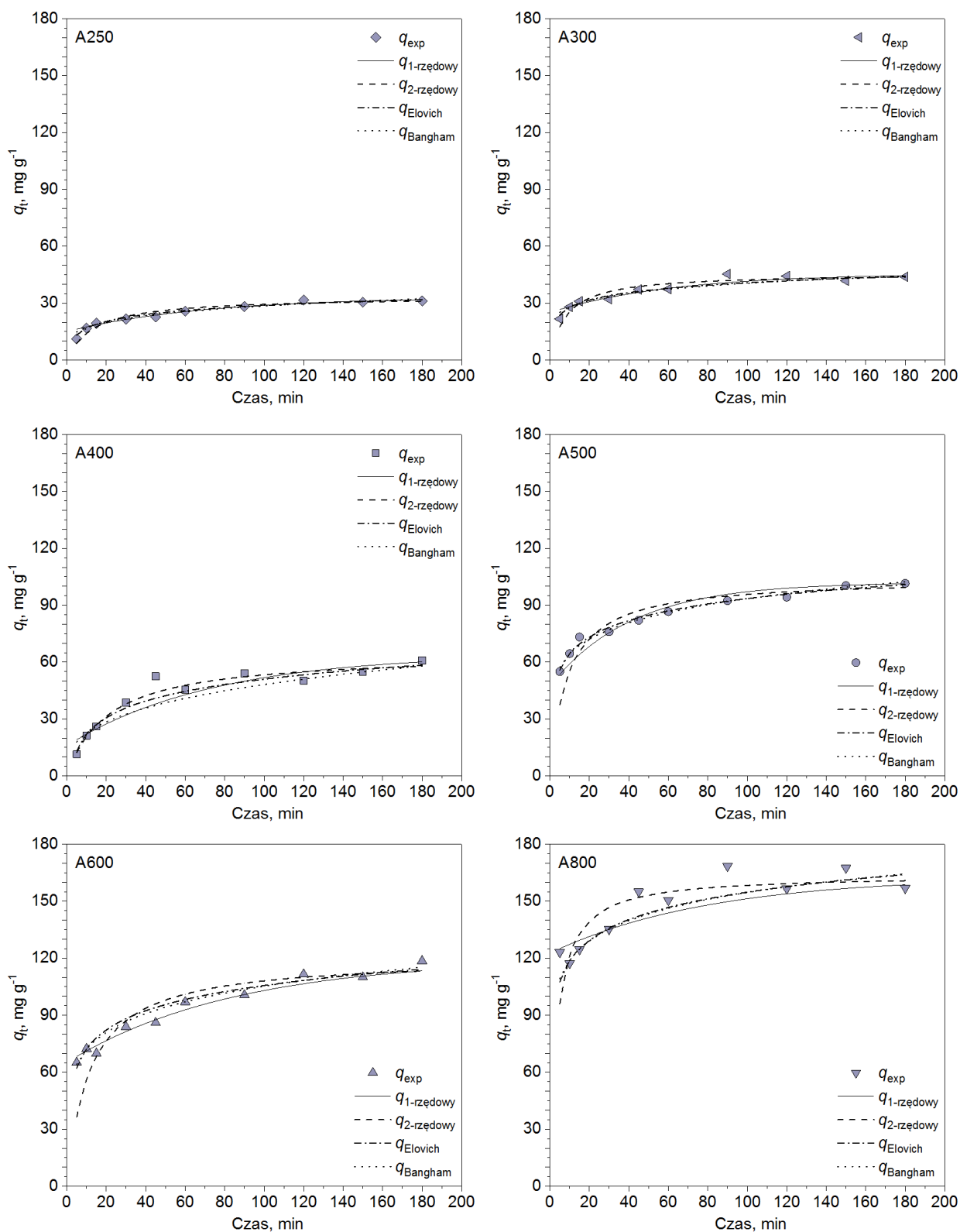
Rys. 16. Zdjęcia SEM biowęgli A800, P800 oraz R800.

Na Rys. 16 przedstawiono zdjęcia biowęgli A800, P800 oraz R800 wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym. Można zauważyć, że na biowęglach

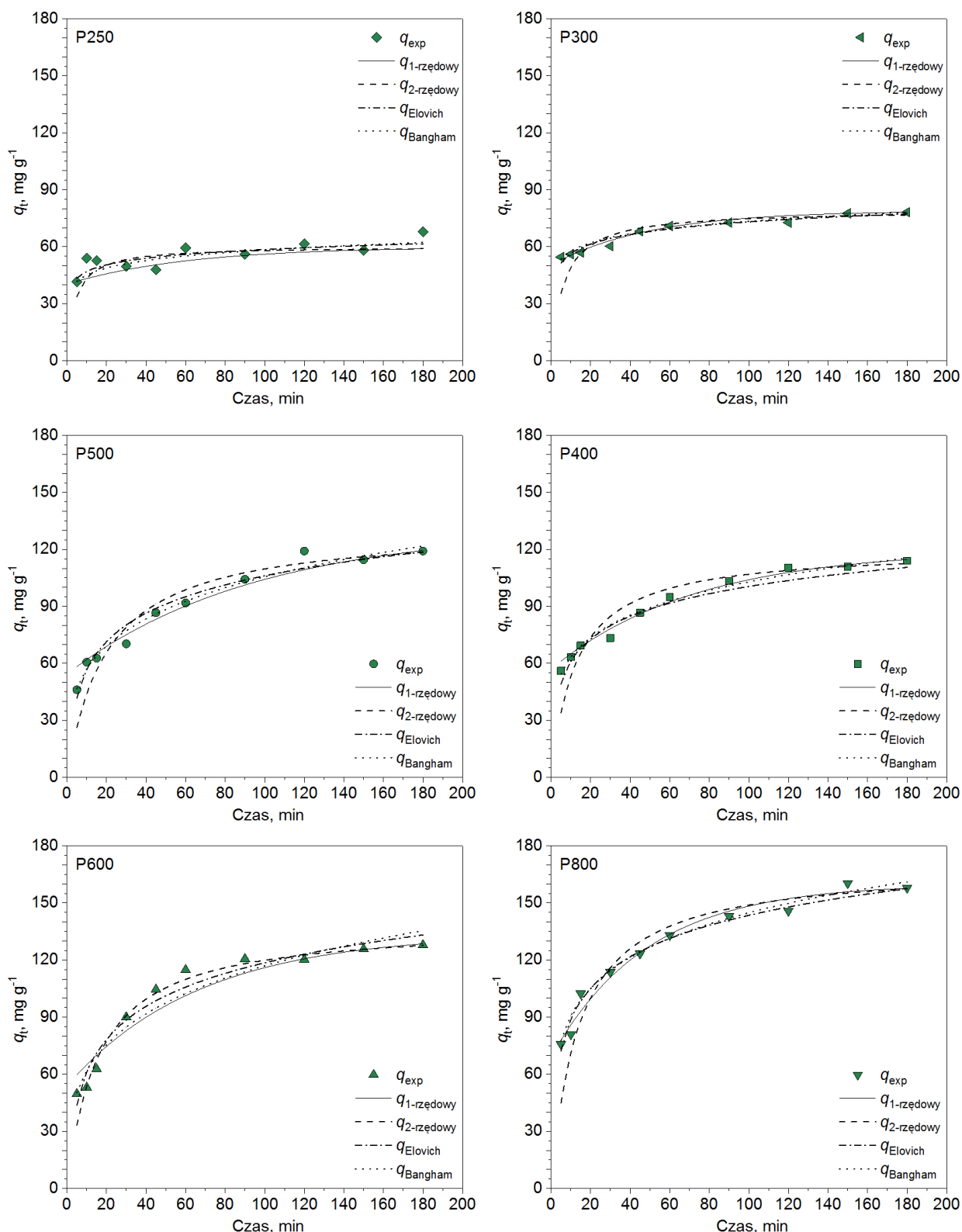
z biomasy wodnej występują regularne struktury, które zostały zidentyfikowane jako okrzemki, czyli drobne mikroorganizmy często występujące w czystych zbiornikach wodnych. Ich długość mieści się w zakresie od około 15–25 μm . *Greenwood i wsp.* [163] w swoich badaniach wykazali, że na powierzchni badanych przez nich alg występowały okrzemki. Jako stała pozostałość po pirolizie, będą one wchodziły w skład substancji mineralnej, zwiększając tym samym zawartość krzemu. Okrzemki posiadają uporządkowaną strukturę, a budulcem ich szkieletu jest krzemionka, co zostało również potwierdzone w pomiarze FT-IR. Oprócz okrzemek można dostrzec, że na powierzchni biowęgla występują liczne zagłębienia i kanały, które mogły powstać na skutek uwalniania się lotnych składników w czasie procesu pirolizy. Były one obserwowane szczególnie na powierzchni biowęgla P800. Do zbrylania się biowęgla w zbite struktury może natomiast dochodzić na skutek wysokiej zawartości substancji mineralnej [164].

4.1.2. Adsorpcja jonów Cr(III)

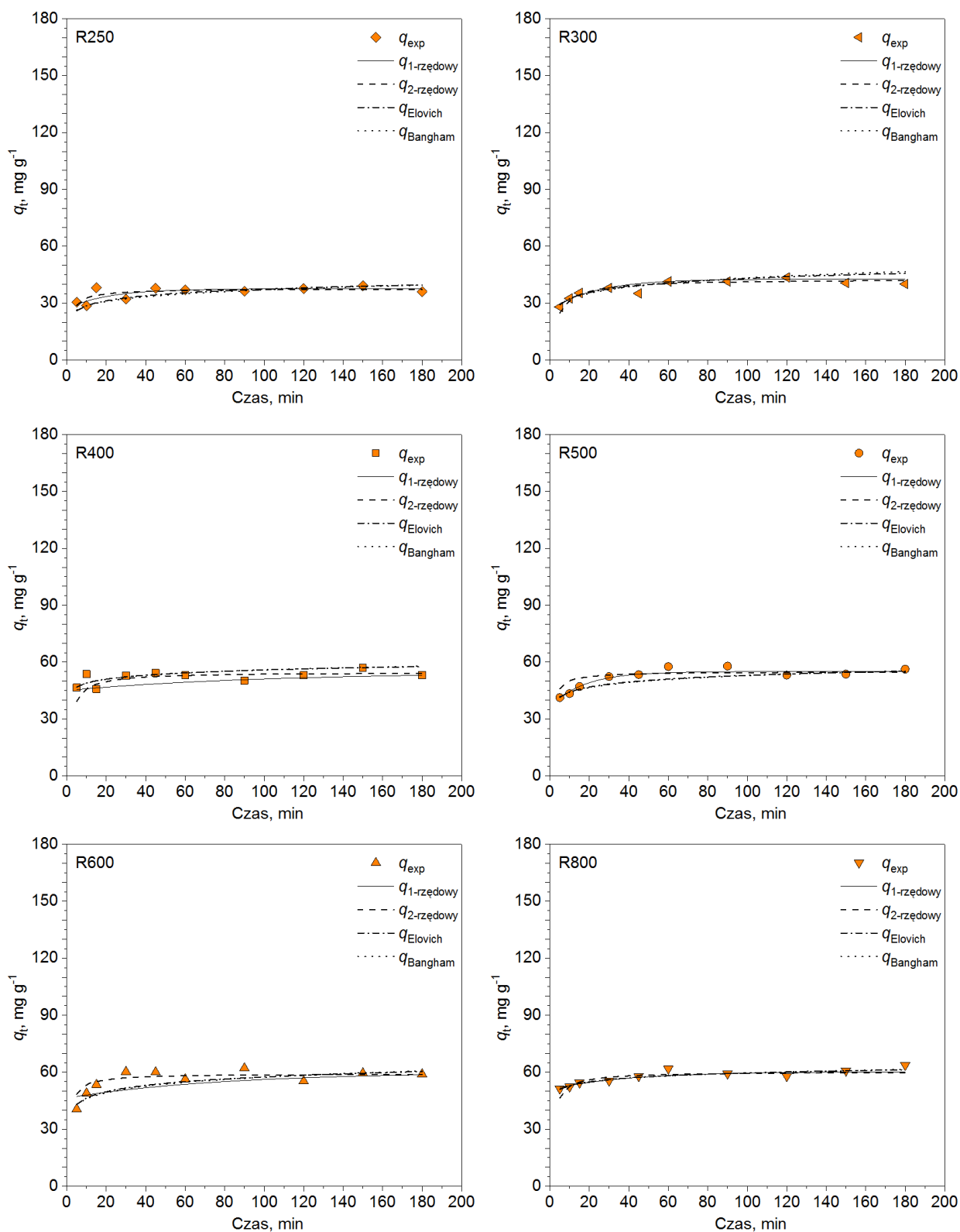
Jak można zaobserwować na Rys. 17–19 adsorpcja jonów Cr(III) z roztworów wodnych przebiegała gwałtownie, szczególnie w pierwszych etapach procesu. Podobną zależność obserwowali *Lucaci i wsp.* [161] w przypadku adsorpcji jonów kobaltu, Co(II). Tłumaczone jest to gwałtownym zapełnianiem się łatwo dostępnych centrów aktywnych na powierzchni adsorbentu. Szczególnie jest to obserwowane w procesach adsorpcji za pomocą biowęgla. Mechanizm procesu adsorpcji, szczególnie w przypadku procesów gwałtownych, może być związany z zachodzeniem adsorpcji fizycznej [165]. Co więcej, czas osiągnięcia stanu równowagi dla wszystkich badanych biowęgla był krótki i wynosił około 80–120 minut. W celu lepszego poznania zachodzącego procesu zestawiono dane eksperymentalne z modelami kinetycznymi: pseudo – pierwszorzędowym, pseudo – drugorzędowym, Elovicha oraz Banghama (Tabele 12–14).



Rys. 17. Zestawienie pojemności sorpcyjnych (q_t) biowęgla otrzymanych z algi słodkowodnej w procesie adsorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych: wartości eksperymentalnych (q_{exp}) z wartościami modelowymi: pseudo – pierwszorzędowego ($q_{1-rzędowy}$), pseudo – drugorzędowego ($q_{2-rzędowy}$), Elovicha ($q_{Elovich}$) oraz Banghama ($q_{Bangham}$).



Rys. 18. Zestawienie pojemności sorpcyjnych (q_t) biowęgla otrzymanych z zielonych odpadów po uprawie pomidora zwyczajnego w procesie adsorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych: wartości eksperymentalnych (q_{exp}) z wartościami modelowymi: pseudo – pierwszorzędowego ($q_{1-rzędowy}$), pseudo – drugorzędowego ($q_{2-rzędowy}$), Elovicha ($q_{Elovich}$) oraz Banghama ($q_{Bangham}$).



Rys. 19. Zestawienie pojemności sorpcyjnych (q_t) biowęgli otrzymanych z rogatek sztywnego w procesie adsorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych: wartości eksperymentalnych (q_{exp}) z wartościami modelowymi: pseudo – pierwszorzędowego ($q_{1-rzędowy}$), pseudo – drugorzędowego ($q_{2-rzędowy}$), Elovicha ($q_{Elovich}$) oraz Banghama ($q_{Bangham}$).

Tabela 12. Modele kinetyczne adsorpcji jonów Cr(III) na biowęglach z algi słodkowodnej (A).

Model kinetyczny	Parametry modelu	Biowęgiel					
		A250	A300	A400	A500	A600	A800
<i>Pseudo – pierwszorzędowy</i>	$q_{\text{exp}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	33,4	45,7	64,5	102,0	120,0	163,0
	$k_1 \cdot 10^{-3}, \text{min}^{-1}$	14,1	16,1	13,4	24,1	11,7	12,4
	$q_{\text{eq1}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	18,3	20,6	48,5	54,6	54,8	40,4
	R^2	0,891	0,892	0,945	0,974	0,979	0,889
<i>Pseudo – drugorzędowy</i>	$k_2 \cdot 10^{-3}, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	2,2	2,8	0,7	1,1	0,7	1,7
	$q_{\text{eq2}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	<u>33,4</u>	<u>45,7</u>	<u>64,5</u>	<u>104,2</u>	<u>120,5</u>	<u>163,9</u>
	R^2	0,995	0,995	0,987	0,997	0,993	0,997
<i>Elovich</i>	$a, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	12,92	77,41	7,18	209,96	211,28	2919,44
	$b, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,191	0,177	0,079	0,079	0,069	0,064
	R^2	0,977	0,952	0,978	0,987	0,972	0,948
<i>Bangham</i>	α	0,228	0,168	0,348	0,190	0,197	0,157
	$k_0, \text{dm}^6 \cdot \text{g}^{-1}$	0,007	0,013	0,007	0,031	0,035	0,070
	R^2	0,980	0,961	0,960	0,983	0,987	0,950

Tabela 13. Modele kinetyczne adsorpcji jonów Cr(III) na biowęglach z pomidora zwyczajnego (P).

Model kinetyczny	Parametry modelu	Biowęgiel					
		P250	P300	P400	P500	P600	P800
<i>Pseudo – pierwszorzędowy</i>	$q_{\text{exp}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	60,0	79,0	120,0	131,0	134,0	160,0
	$k_1 \cdot 10^{-3}, \text{min}^{-1}$	16,2	19,9	13,7	10,5	14,9	20,5
	$q_{\text{eq1}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	19,7	28,6	63,0	76,6	79,8	90,9
	R^2	0,969	0,996	0,982	0,990	0,974	0,994
<i>Pseudo – drugorzędowy</i>	$k_2 \cdot 10^{-3}, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	4,23	2,04	0,65	0,38	0,45	0,43
	$q_{\text{eq2}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	<u>60,2</u>	<u>79,4</u>	<u>120,5</u>	<u>131,6</u>	<u>138,9</u>	<u>163,5</u>
	R^2	0,994	0,998	0,996	0,992	0,999	0,996
<i>Elovich</i>	$a, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	5593,65	1753,11	59,97	30,01	28,79	98,35
	$b, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,198	0,138	0,058	0,047	0,040	0,042
	R^2	0,820	0,944	0,989	0,963	0,974	0,984
<i>Bangham</i>	α	0,123	0,119	0,249	0,314	0,331	0,264
	$k_0, \text{dm}^6 \cdot \text{g}^{-1}$	0,025	0,033	0,027	0,021	0,022	0,039
	R^2	0,902	0,981	0,980	0,967	0,962	0,991

Tabela 14. Modele kinetyczne adsorpcji jonów Cr(III) na biowęglach z rogatka sztywnego (R).

Model kinetyczny	Parametry modelu	Biowęgiel					
		R250	R300	R400	R500	R600	R800
<i>Pseudo – pierwszorzędowy</i>	$q_{\text{exp}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	37,6	42,7	54,7	55,0	60,0	60,3
	$k_1 \cdot 10^{-3}, \text{min}^{-1}$	46,9	42,7	9,9	57,5	12,7	25,0
	$q_{\text{eq1}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	10,4	16,1	9,6	18,5	13,6	9,4
	R^2	0,942	0,989	0,982	0,978	0,842	0,971
<i>Pseudo – drugorzędowy</i>	$k_2 \cdot 10^{-3}, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	17,5	6,5	9,4	18,6	15,2	11,2
	$q_{\text{eq2}}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	<u>37,6</u>	<u>42,7</u>	<u>54,6</u>	<u>54,9</u>	<u>59,2</u>	<u>60,2</u>
	R^2	0,996	0,996	0,996	0,997	0,995	0,999
<i>Elovich</i>	$a, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	689,51	505,49	$3,43 \cdot 10^6$	$3,92 \cdot 10^4$	7009,31	$2,82 \cdot 10^7$
	$b, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,262	0,216	0,332	0,261	0,207	0,347
	R^2	0,950	0,974	0,959	0,975	0,937	0,982
<i>Bangham</i>	α	0,121	0,141	0,065	0,088	0,107	0,058
	$k_0, \text{dm}^6 \cdot \text{g}^{-1}$	0,017	0,021	0,035	0,030	0,030	0,039
	R^2	0,996	0,957	0,958	0,973	0,915	0,982

Na podstawie porównania wartości eksperymentalnych z wartościami modelowymi, można zauważyć, że model pseudo – pierwszorzędowy nie opisywał dobrze prowadzonego procesu adsorpcji jonów Cr(III). Było to odzwierciedlone w wartości współczynnika korelacji R^2 , który mieścił się w granicach od 0,889 do 0,996. Powodem gorszego dopasowania wyników eksperymentalnych oraz otrzymanych na podstawie modelu pseudo – pierwszorzędowego jest gwałtowna adsorpcja w pierwszych etapach procesu, co prowadzi do zaniku liniowości równania w miarę dążenia układu do stanu równowagi [166].

Model pseudo – drugorzędowy w najwyższym stopniu dopasowywał się do wartości eksperymentalnych dla wszystkich badanych biowęgli, osiągając wartości korelacji R^2 powyżej 0,99. Jest to zjawisko powszechne i tłumaczy się je zachodzeniem adsorpcji zgodnie z mechanizmem chemisorpcji [167,168]. Chemisorpcja odbywa się pomiędzy grupami funkcyjnymi na powierzchni adsorbentu a jonami Cr(III) w roztworze. Wartości pojemności sorpcyjnej dla wszystkich badanych biowęgli rosły wraz z narostem temperatury ich wytwarzania w procesach termochemicznej konwersji. Nie zaobserwowano jednoznacznej zależności pomiędzy stałą k_2 modelu a temperaturą toryfikacji/pirolizy, niemniej w większości przypadków wartość ta malała wraz z jej wzrostem, co świadczyło o zwiększeniu szybkości zachodzącego procesu.

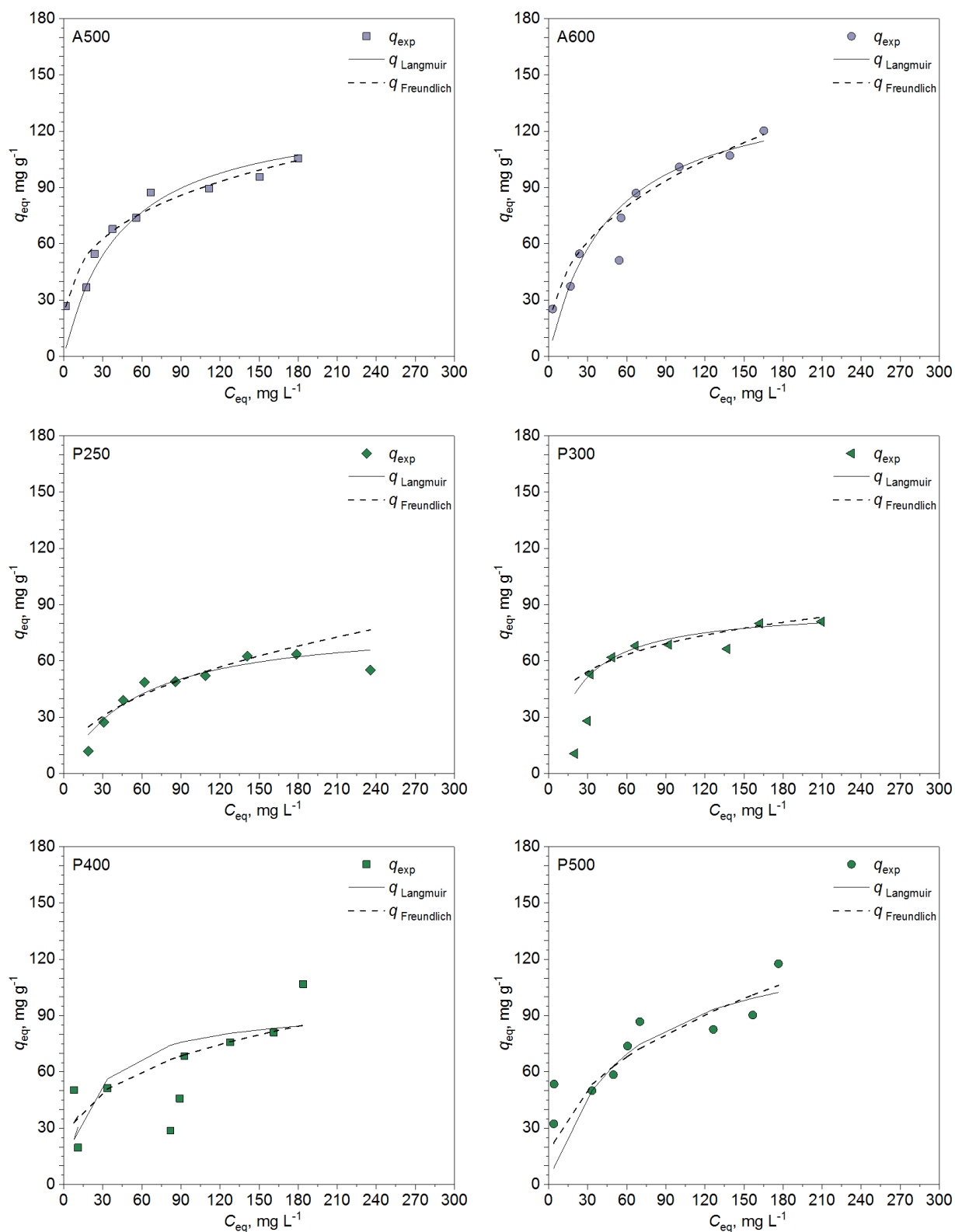
Odwzorowanie wartości eksperymentalnych za pomocą modelu Elovicha, pozwoliło oszacować stałe szybkości procesu (a) oraz energię aktywacji chemisorpcji (b) [169]. Wartość stałej (a), z wyjątkiem serii biowęgla (P), rosła wraz ze wzrostem temperatury toryfikacji/pirolizy, natomiast stała (b) malała, z wyjątkiem biowęgla z serii (R). Należy zauważyć, że zawartości tlenu w biowęglach malały wraz ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji, zatem dostępność tlenowych grup funkcyjnych również malała, co mogło wpłynąć na zmniejszenie dominacji mechanizmu chemisorpcji (szczególnie dla biowęgla z temperatur pirolizy powyżej 400 °C). Dopasowanie tego modelu do wartości eksperymentalnych (R^2) mieściło się w niskim zakresie tolerancji od około 0,82 do 0,99, co sugeruje, że chemisorpcja mogła nie być jedynym mechanizmem adsorpcji jonów Cr(III) oraz że inne mechanizmy mogły odgrywać rolę w procesie.

Model Banghama został porównany z wartościami eksperymentalnymi. Na jego podstawie i wartości korelacji modelu (R^2), które w większości przypadków były niższe niż 0,99, można wnioskować, że dyfuzja w porach materiału nie była etapem limitującym

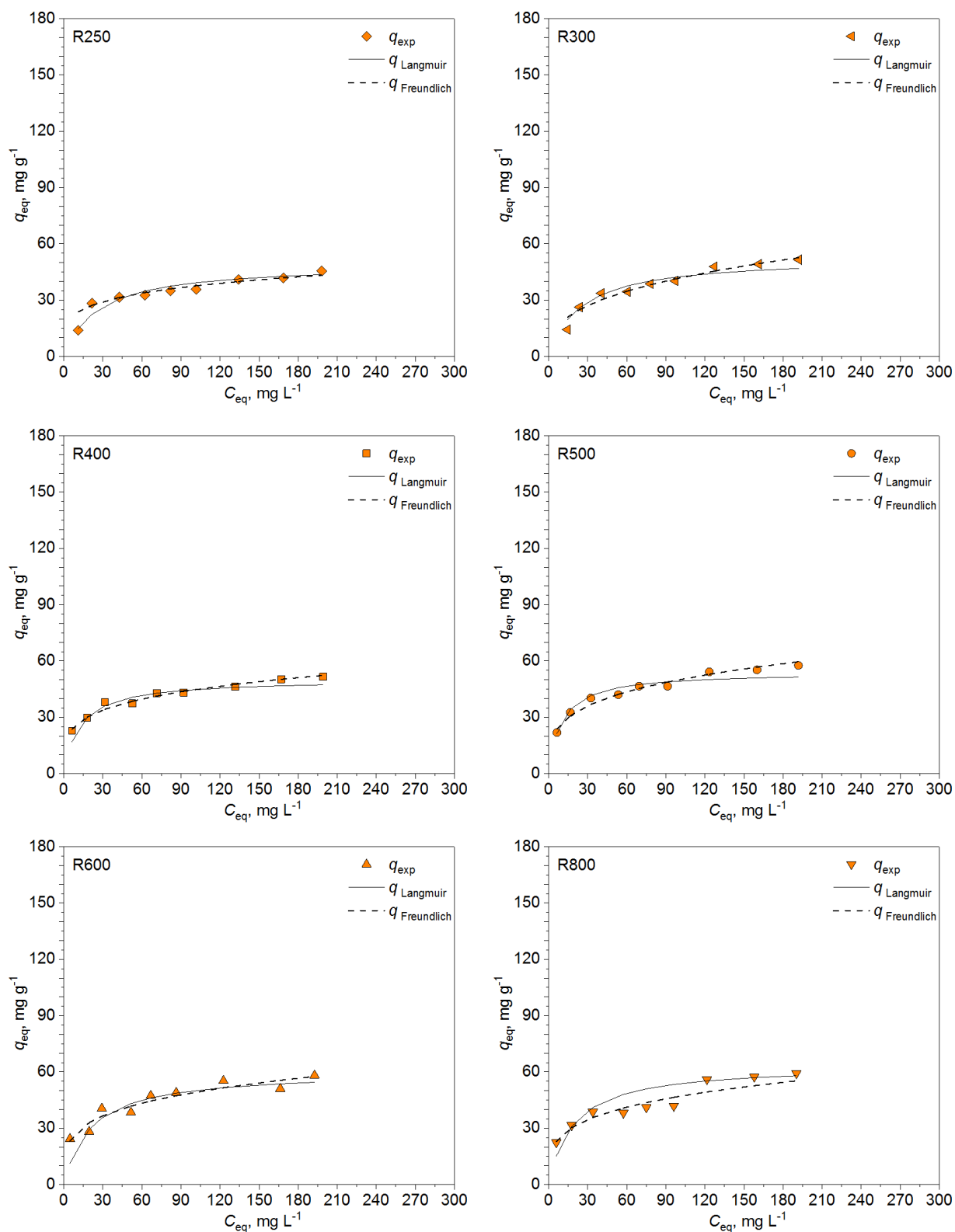
[170]. Potwierdzają to również niskie powierzchnie biowęgla wyznaczone za pomocą porozymetrii rtęciowej (Rys. 11).

Porównując otrzymane wyniki, nie może umknąć uwadze, że wartości pojemności sorpcyjnej dla wszystkich badanych serii biowęgla, wykazywały tendencję rosnącą wraz ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji. Mogło być to związane z wysokimi zawartościami substancji mineralnej obecnej w materiałach. Najwyższe wartości pojemności sorpcyjnej otrzymano dla biowęgla wytworzonych w temperaturach pirolizy 800 °C, podczas gdy najniższe dla temperatury toryfikacji 250 °C. Dla biowęgla z zielonych odpadów po uprawie pomidora (P800) oraz algi słodkowodnej (A800) wartości te wynosiły odpowiednio 163,5 oraz 163,9 mg·g⁻¹. Były też niemal 3 krotnie większe niż dla biowęgla wytworzonych w 250 °C. Dysproporcje, szczególnie między biowęglami serii (A) i (P) w porównaniu do biowęgla serii (R), mogły wynikać z różnego składu głównych komponentów (celuloza, hemiceluloza, lignina), składu elementarnego (C, H, N, S) oraz natury substancji mineralnej. Nie ulega wątpliwości, że wytrącanie się osadu Cr(OH)₃, było także mechanizmem usuwania jonów chromu, szczególnie dla biowęgla wytworzonych w temperaturach powyżej 600 °C – zasadowe pH po procesie powyżej 8. Znajduje to potwierdzenie w wysokich wartości pH_{pzc}, spowodowanych obecnością alkaliów w substancji mineralnej. Innym możliwym mechanizmem jest występowanie oddziaływań jonów Cr(III) z pierścieniem aromatycznym (C_π – kation metalu), zaproponowanym przez *Rivera-Utrilla i wsp.* [171]. W badanych biowęglach, obecność ugrupowań aromatycznych wytworzonych szczególnie w wyższych temperaturach pirolizy została potwierdzona w badaniach FT-IR (Rys. 13–15).

Na Rys. 20 oraz Rys. 21 przedstawiono modele statyki adsorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych na wybranych biowęglach (A), (P) oraz (R), natomiast w Tabeli 15 zestawiono parametry modeli Freundlicha oraz Langmuira dla wskazanych układów.



Rys. 20. Modele statyki adsorpcji jonów chromu (III) na wybranych biowęglach z algi słodkowodnej (A500, A600) oraz zielonych odpadów po uprawie pomidora (P250, P300, P400, P500).



Rys. 21. Modele statyki adsorpcji jonów chromu (III) na biowęglach z rogatka sztywnego (R250, R300, R400, R500, R600, R800).

Tabela 15. Modele statyki adsorpcji jonów chromu (III) dla wybranych próbek biowęgla algi słodkowodnej (A), zielonych odpadów po uprawie pomidora (P) oraz rogatka sztywnego (R).

Nazwa próbki	Model statyki procesu adsorpcji							
	Langmuir					Freundlich		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	$R_L (C_0=25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3})$	$R_L (C_0=300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3})$	K_F	$1/n$	R^2
A500	133,3	0,023	0,977	0,61	0,13	23,78	0,285	0,987
A600	147,1	0,021	0,975	0,62	0,14	16,50	0,386	0,996
P250	81,3	0,018	0,925	0,64	0,16	6,74	0,445	0,915
P300	88,5	0,046	0,981	0,41	0,07	25,86	0,219	0,954
P400	95,2	0,043	0,866	0,43	0,07	13,67	0,366	0,874
P500	135,1	0,018	0,889	0,61	0,16	12,58	0,412	0,828
R250	49,3	0,039	0,935	0,51	0,08	14,38	0,209	0,943
R300	52,9	0,041	0,937	0,50	0,08	8,08	0,357	0,968
R400	50,3	0,081	0,922	0,33	0,04	15,52	0,230	0,970
R500	54,1	0,104	0,973	0,28	0,03	14,48	0,269	0,969
R600	60,2	0,049	0,879	0,45	0,06	15,99	0,243	0,914
R800	63,7	0,054	0,983	0,43	0,06	14,68	0,252	0,935

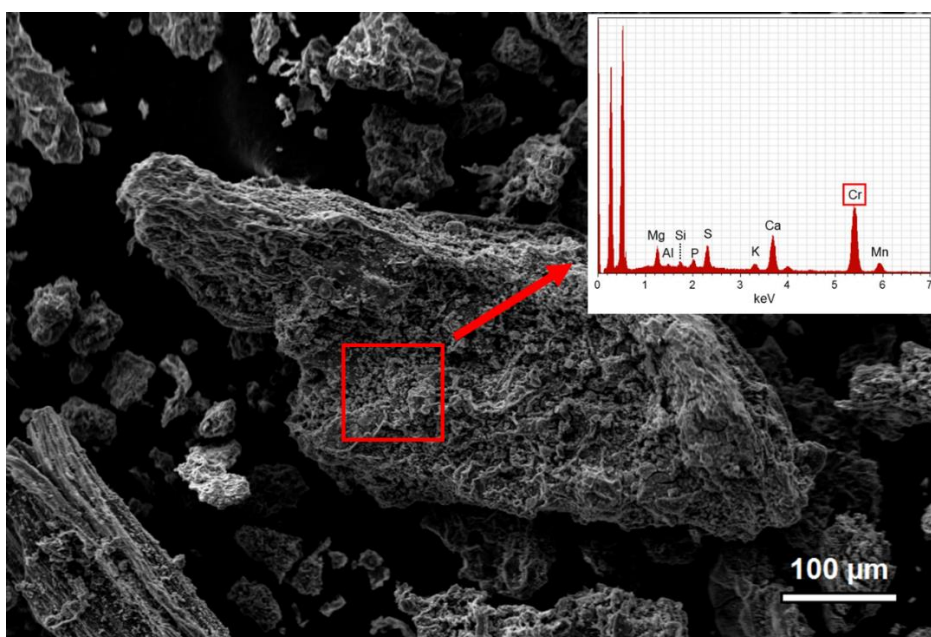
Na podstawie modeli Freundlicha oraz Langmuira badano adsorpcję jonów Cr(III) w stanie równowagi. Dopasowanie modelu Langmuira (R^2) do wartości eksperymentalnych mieściło się w zakresie od 0,86 do 0,98. Zgodnie z założeniami modelu, adsorbat pokrywa powierzchnię adsorbentu monowarstwą, tworząc homogeniczną płaszczyznę [172]. Dla wszystkich badanych biowęgli, wartości $q_{\max}$ rosły wraz z narostem temperatury termochemicznej konwersji, z wyjątkiem próbki R400, gdzie zaobserwowano jej nieznaczny spadek. Otrzymane wartości $q_{\max}$ pokrywały się z wartościami q_{eq} modelu pseudo – drugorzędowego, z błędem nieprzekraczającym 3 %. Ze względu na intensywne wytrącanie się osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ z roztworu w czasie pomiarów, nie wykonano oznaczeń dla biowęgla A800 oraz P800. Było to spowodowane wysokim pH_{pzc} biowęgla. Należy zaznaczyć, że przed każdym oznaczeniem wartość pH roztworu była nastawiana na 5,00, podczas gdy po pomiarze, rosła do około 8,00, co mogło wpłynąć na zmianę mechanizmu usuwania jonów Cr(III) w kierunku wytrącania osadu. Co więcej, w analizie ICP OES (Tabela 8), potwierdzono obecność alkaliów w badanych surowcach, szczególnie Ca, Mg, K oraz Na, które na drodze wymiany jonowej mogą przenikać do roztworu, co zostało opisane w pracy *Kidgella i wsp.* [173]. Pojemności sorpcyjne $q_{\max}$ były około 2,5 razy większe w przypadku biowęgla A500 oraz P500 niż dla R500. Trudno jest znaleźć zależność między powierzchnią właściwą biowęgla a pojemnością sorpcyjną, ze względu na jej niskie wartości, nie przekraczające $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Jednak, w przypadku biowęgla z rogatka sztywnego powierzchnie właściwe były najniższe, co mogło przyczynić się do mniejszej dostępności tlenowych grup funkcyjnych.

Z modelu Langmuira wyznaczono bezwymiarową wartość R_L , która informuje, czy adsorpcja jest procesem uprzywilejowanym. Dla wartości $R_L > 1$ sorpcja nie jest procesem uprzywilejowanym i nie obserwuje się jej zachodzenia, dla $R = 1$ zachodzi liniowo, w przedziale $0 < R_L < 1$, proces adsorpcji jest uprzywilejowany, natomiast dla $R_L = 0$, adsorpcja jest procesem nieodwracalnym [174]. Dla wszystkich badanych biowęgla, wartości R_L zarówno dla stężeń początkowych C_0 25 oraz $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ mieściły się w zakresie $0 < R_L < 1$, co świadczy o uprzywilejowanej adsorpcji (Tabela 15). Dla stężenia C_0 $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ wartości R_L były bardzo niskie i dążyły do wartości 0, co sugeruje, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego adsorpcja w stanie równowagi może być nieodwracalna. Na wartość wpłynąć też mógł

fakt, że adsorpcja na biowęglach nie była jedynym mechanizmem usuwania jonów Cr(III).

Model Freundlicha w podobnym stopniu jak model Langmuira opisywał eksperymentalne wartości procesu adsorpcji, co można stwierdzić po wartościach korelacji R^2 w przedziale 0,82–0,99. Są to wartości świadczące o niskim stopniu dopasowania modelu. Mogło zatem nie dojść do pokrycia powierzchni warstwami usuwanego z roztworu jonu metalu (założenie wielowarstwy adsorbentu wg. Modelu Freundlicha) [175]. Mogło na to wpłynąć wytrącanie się osadu z roztworu spowodowanego wysokim pHpc biowęgla. Na podstawie współczynnika heterogeniczności równania Freundlicha ($1/n$), można stwierdzić, że adsorpcja z wykorzystaniem wszystkich badanych biowęgla była jednak uprzywilejowana (dla $1/n < 1$) [88].

W celu potwierdzenia obecności zaadsorbowanego chromu na powierzchni biowęgla wykonano zdjęcie SEM-EDX dla biowęgla P800 po procesie adsorpcji i przedstawiono je na Rys. 22.



Rys. 22. Zdjęcie SEM-EDX biowęgla P800 po adsorpcji jonów Cr(III).

Na podstawie zdjęcia SEM-EDX w badanym materiale potwierdzono obecność chromu, ale także metali alkalicznych (Mg, Ca oraz K), co dodatkowo potwierdza przyczynę wytrącania się osadu z roztworu podczas adsorpcji.

4.3. Biowęgle jako prekursory węgla aktywnych

4.3.1. Charakterystyka biowęgla

Jako prekursory węgla aktywnych zastosowano biowęgle z pelletu miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD) oraz pelletu z wyłoków ostropestu plamistego (OP). W celu określenia wpływu temperatury karbonizacji na strukturę porowatą i zdolności sorpcyjne węgla aktywnych, aktywacji chemicznej KOH zostały poddane biowęgle w temperaturach 400, 500, 600 oraz 800 °C.

W pierwszej kolejności przeprowadzono charakterystykę biowęgla przeznaczonych do procesu aktywacji. W Tabeli 16 przedstawiono wyniki analizy technicznej badanych biomas oraz wytworzonych z nich biowęgla, a także wydajności procesów toryfikacji i pirolizy.

Tabela 16. Analiza techniczna miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD), ostropestu plamistego (OP) i biowęgla otrzymanych w procesie pirolizy.

Nazwa próbki	Analiza techniczna				Y, %
	W ^a , %	A ^d , %	VM ^{daf} , %	FC ^d , %	
Mi	6,4±0,2	0,1±0,0	81,7±0,3	18,6±0,2	-
Mi400	4,2±0,1	0,8±0,1	24,2±0,3	75,3±0,1	30±1
Mi500	3,4±0,1	0,8±0,0	14,0±0,1	85,3±0,1	26±1
Mi600	2,5±0,2	0,9±0,1	12,2±0,1	87,1±0,1	24±1
Mi800	2,2±0,1	1,0±0,0	5,0±0,1	94,0±0,1	23±1
OCD	7,5±0,1	0,5±0,0	81,8±0,3	18,1±0,1	-
OCD400	3,9±0,2	3,0±0,1	23,7±0,1	73,9±0,1	32±1
OCD500	3,7±0,2	3,2±0,2	14,4±0,4	82,9±0,3	27±2
OCD600	3,1±0,1	4,6±0,1	12,2±0,2	83,7±0,1	27±1
OCD800	2,8±0,1	5,4±0,1	7,9±0,1	87,1±0,1	24±1
OP	7,6±0,2	4,6±0,1	83,2±0,4	17,7±0,3	-
OP400	3,5±0,1	13,4±0,2	24,5±0,5	65,7±0,4	31±1
OP500	4,5±0,2	15,1±0,1	14,8±0,2	72,5±0,2	27±1
OP600	5,3±0,1	16,1±0,4	13,5±0,6	72,7±0,4	26±1
OP800	5,6±0,3	17,2±0,2	9,9±0,2	72,9±0,2	25±1

W^a – wilgoć (w stanie analitycznym); A^d – popiół (w stanie suchym); VM^{daf} – części lotne (w stanie suchym i bezpopiołowym); FC^d – węgiel związany (w stanie suchym) Y – wydajność produktu stałego po procesie pirolizy.

Przeprowadzenie procesów termochemicznej konwersji biomasy prowadziło do zauważalnego obniżenia zawartości wilgoci (W^a) w wytworzonych biowęglach (około 2–3 krotnie). Jedynie w przypadku biowęgla z ostropestu plamistego (OP500, OP600 oraz OP800), zaobserwowano wzrost wilgoci w porównaniu z biowęglami wytworzonymi

w temperaturze 400 °C. Wszystkie badane materiały charakteryzowały się porównywalnymi zawartościami wilgoci w przedziale około 2,2–5,6 % mas. w przypadku biowęgla oraz 6,4–7,6 % mas. w przypadku surowców.

Oznaczenie popiołu (A^d) potwierdziło jego niskie zawartości w miskancie olbrzymim (0,1 % mas.) oraz drewnie olszy czarnej (0,5 % mas.). Ostropest plamisty posiadał 4,6 % mas. popiołu, co wpłynęło na niemal 4-krotny wzrost jego zawartości w biowęglach wytworzonych w 600 oraz 800 °C. Biowęgle z miskanta olbrzymiego posiadały od 0,8 do 1 % mas. popiołu, natomiast biowęgle z drewna olszy czarnej od 3,0 do 5,4 % mas.

Zawartość części lotnych (VM^{daf}) zmniejszała się wraz z narostem temperatury termochemicznej konwersji. Biowęgle wytworzone w tej samej temperaturze charakteryzowały się zbliżoną zawartością części lotnych VM^{daf} niezależnie od surowca. Jedynie najwyższa temperatura pirolizy (800 °C) skutkowała różnicą zawartości części lotnych dla (Mi), (OCD) oraz (OP), które wynosiły odpowiednio: 5,0; 7,9 oraz 9,9 % mas. Niemal dwukrotna różnica pomiędzy VM^{daf} w biowęglu Mi800 w porównaniu z OP800, mogła być spowodowana większą zawartością ligniny w miskancie w porównaniu z ostropestem.

Niskie zawartości części lotnych oraz substancji mineralnej wpłynęły na wzrost zawartości węgla związanego ze stałą pozostałością po procesie pirolizy (FC^d). Największe ilości oznaczono w biowęglach miskanta olbrzymiego. Biowęgle ostropestu plamistego ze względu na względnie wysokie zawartości substancji mineralnej posiadały zawartości FC^d w przedziale od około 66 do 73 % mas.

Zawartość części lotnych oraz wydajności produktu stałego (Y) malały wraz z narostem temperatury termochemicznej konwersji. Powolny spadek wydajności biowęgla powyżej 500 °C świadczy o dużej stabilności termicznej materiału i usunięciu znacznej ilości części lotnych.

W Tabeli 17 przedstawiono wyniki analizy elementarnej C, H, N, S badanych surowców oraz biowęgla. Stwierdzono regularne zmiany zawartości poszczególnych pierwiastków wraz ze wzrostem temperatury pirolizy badanych surowców.

Tabela 17. Analiza elementarna miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD), ostropestu plamistego (OP) oraz otrzymanych biowęgli.

Nazwa próbki	Analiza elementarna				
	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S ^d , %	O ^{diff} , %
*Mi	51,7±0,1	6,1±0,1	0,1±0,0	-	42,1±0,1
*Mi400	78,0±0,4	3,8±0,1	0,5±0,0	-	17,8±0,4
*Mi500	84,3±0,3	3,1±0,1	0,6±0,0	-	12,0±0,3
*Mi600	90,1±0,6	2,5±0,1	0,6±0,0	-	6,8±0,5
*Mi800	94,2±0,4	1,0±0,0	0,7±0,0	-	4,0±0,3
OCD	53,0±0,4	5,5±0,1	1,0±0,2	0,03±0,00	40,5±0,4
OCD400	76,4±1,9	3,4±0,0	1,0±0,0	0,00±0,00	19,2±0,1
OCD500	84,2±0,3	2,7±0,0	0,9±0,0	0,00±0,00	12,2±0,3
OCD600	86,7±1,4	2,1±0,1	1,0±0,1	0,00±0,00	10,3±0,1
OCD800	90,5±1,4	1,8±0,1	0,6±0,1	0,00±0,00	7,1±0,1
OP	54,7±0,2	6,5±0,2	6,0±0,1	0,18±0,02	32,6±0,1
OP400	65,3±0,3	4,1±0,1	7,3±0,1	0,01±0,00	23,3±0,2
OP500	71,7±0,9	2,2±0,2	6,1±0,2	0,01±0,00	19,9±0,5
OP600	75,9±0,6	1,6±0,2	6,1±0,2	0,01±0,00	16,4±0,4
OP800	86,0±0,5	0,3±0,0	4,6±0,1	0,01±0,00	9,1±0,3

daf – w stanie suchym i bezpopiołowym; d – w stanie suchym; diff – obliczone z różnicy; $O^{\text{diff}} = 100\% - C^{\text{daf}} - H^{\text{daf}} - N^{\text{daf}} - S^{\text{d}}$; * oznaczenie wykonane przy użyciu analizatora Tuspec CHN628 Leco (St. Joseph, MI, USA), AGH Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska.

Największą zawartością pierwiastka C charakteryzowały się biowęgla z miskanta olbrzymiego (do 94,2 %), natomiast najniższą biowęgla z ostropestu plamistego (do 86,0 %). Wynika to z istotnych różnic w zawartości składników strukturalnych obu biomas. Wytłoki ostropestu plamistego posiadały ponadto dużo części ekstrakcyjnych (38 %), które prawdopodobnie były usuwane z materiału wraz z narostem temperatury i nie wpłynęły na zwiększenie zawartości pierwiastka C w wytworzonych biowęglach. Zauważalne różnice w badanych seriach były obserwowane pomiędzy zawartościami azotu, który dla biowęgla z miskanta olbrzymiego i drewna olszy czarnej były niemal 6-krotnie niższe niż dla biowęgla z ostropestu plamistego. Również mogło to wynikać z większej zawartości części ekstrakcyjnych w surowcu (OP) i obecnych w nich protein. Nie obserwowano większych zawartości siarki w badanych materiałach, a w wytworzonych biowęglach ich ilości były niższe niż 0,01 % (nie oznaczano dla miskanta olbrzymiego). Należy jednak zaznaczyć, że siarka była obecna w miskancie (38 g·kg⁻¹), o czym świadczy analiza ICP OES popiołów surowców (Tabela 8). Zawartości tlenu malały wraz ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji i osiągnęły najmniejsze ilości dla biowęgla miskanta olbrzymiego, natomiast największe dla ostropestu plamistego.

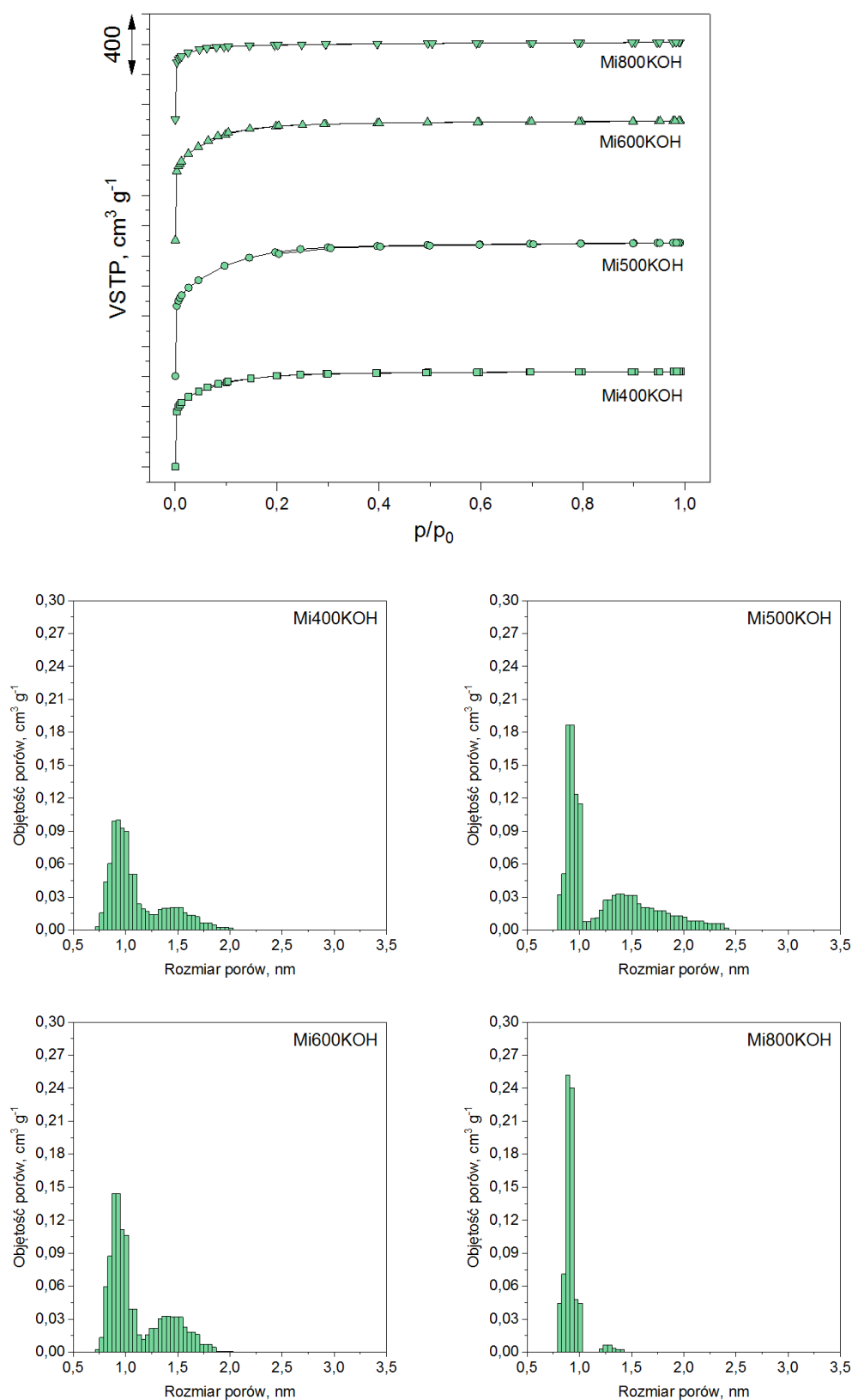
4.3.2. Wpływ temperatury karbonizacji na rozwinięcie powierzchni właściwej (S_{BET}) uzyskanych węgli aktywnych

Wytworzone węgle aktywne zostały scharakteryzowane pod kątem powierzchni właściwej (S_{BET}), a wyniki zaprezentowano w Tabeli 18, natomiast izotermy adsorpcji – desorpcji par azotu oraz dystrybucje rozmiaru porów, zostały przedstawione dla węgla miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD) oraz ostropestu plamistego (OP), odpowiednio na Rys. 23, Rys. 24 oraz Rys. 25. Węgle aktywne zostały oznaczone jako Mi400KOH, Mi500KOH, Mi600KOH, OCD400KOH, OCD500KOH, OCD600KOH, OCD800KOH, OP400KOH, OP500KOH, OP600KOH oraz OP800KOH, gdzie liczba po symbolicznym zapisie surowca odnosi się do temperatury karbonizacji, natomiast KOH do czynnika aktywującego.

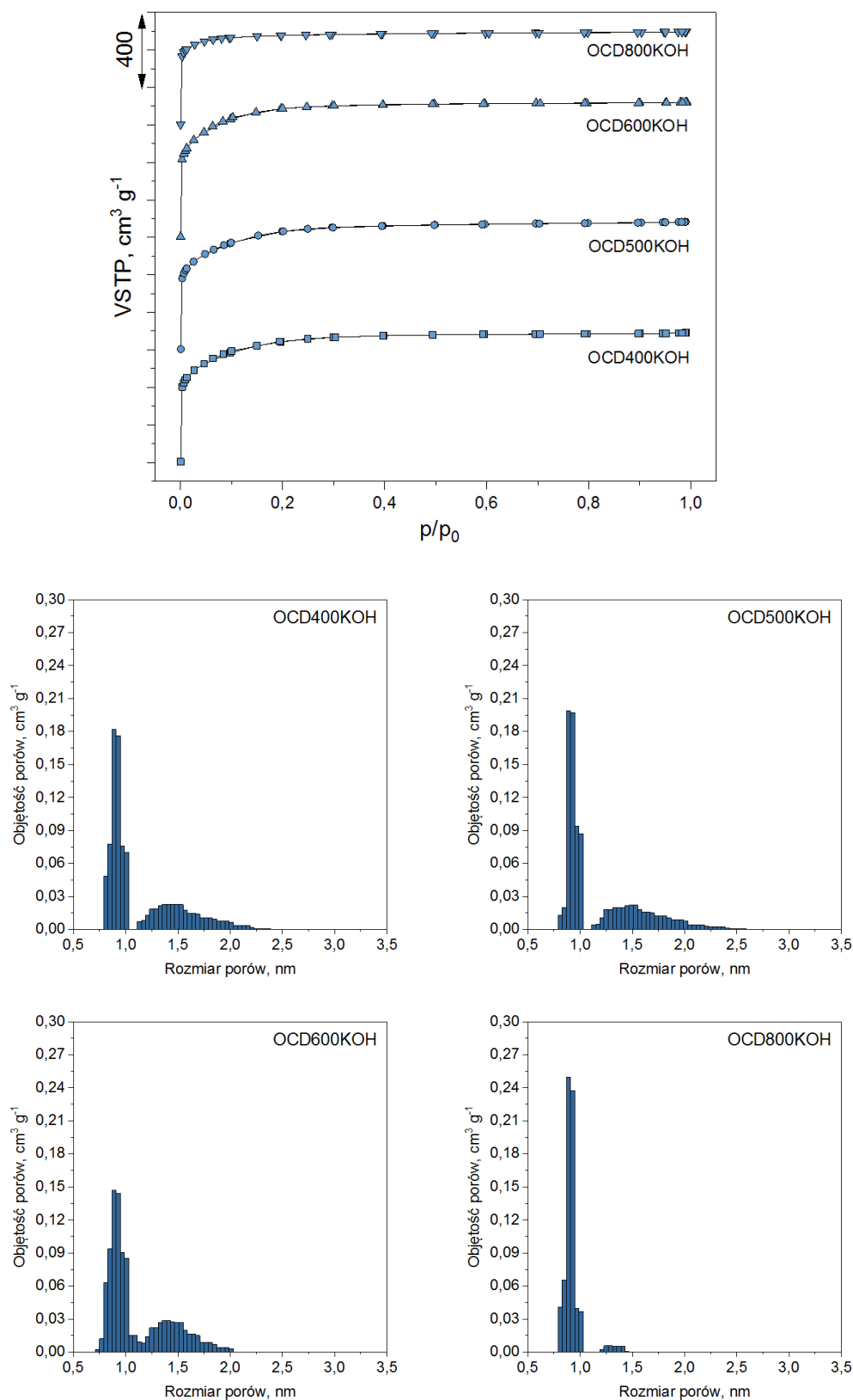
Tabela. 18. Wpływ temperatury karbonizacji materiałów wyjściowych na rozwinięcie powierzchni właściwej i tekstury porowatej węgli aktywnych otrzymanych metodą aktywacji chemicznej KOH (KOH:biowęgiel 3:1, g/g) w 800 °C.

Nazwa próbki	Temperatura karbonizacji, °C	V_{MICRO} , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{TOTAL} , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{BET} , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	pHpzc
Mi400KOH	400	0,90	0,90	2223	8,72±0,05
Mi500KOH	500	1,20	1,26	2966	8,62±0,08
Mi600KOH	600	1,13	1,13	2797	8,47±0,06
Mi800KOH	800	0,73	0,73	1958	8,26±0,02
OCD400KOH	400	0,94	0,97	2281	8,86±0,10
OCD500KOH	500	0,96	0,98	2336	8,75±0,06
OCD600KOH	600	1,03	1,03	2507	8,32±0,12
OCD800KOH	800	0,70	0,70	1878	8,83±0,09
OP400KOH	400	0,83	0,97	2003	8,45±0,08
OP500KOH	500	1,26	1,71	3107	9,50±0,04
OP600KOH	600	1,08	1,36	2643	8,55±0,07
OP800KOH	800	0,81	0,87	2043	9,72±0,21

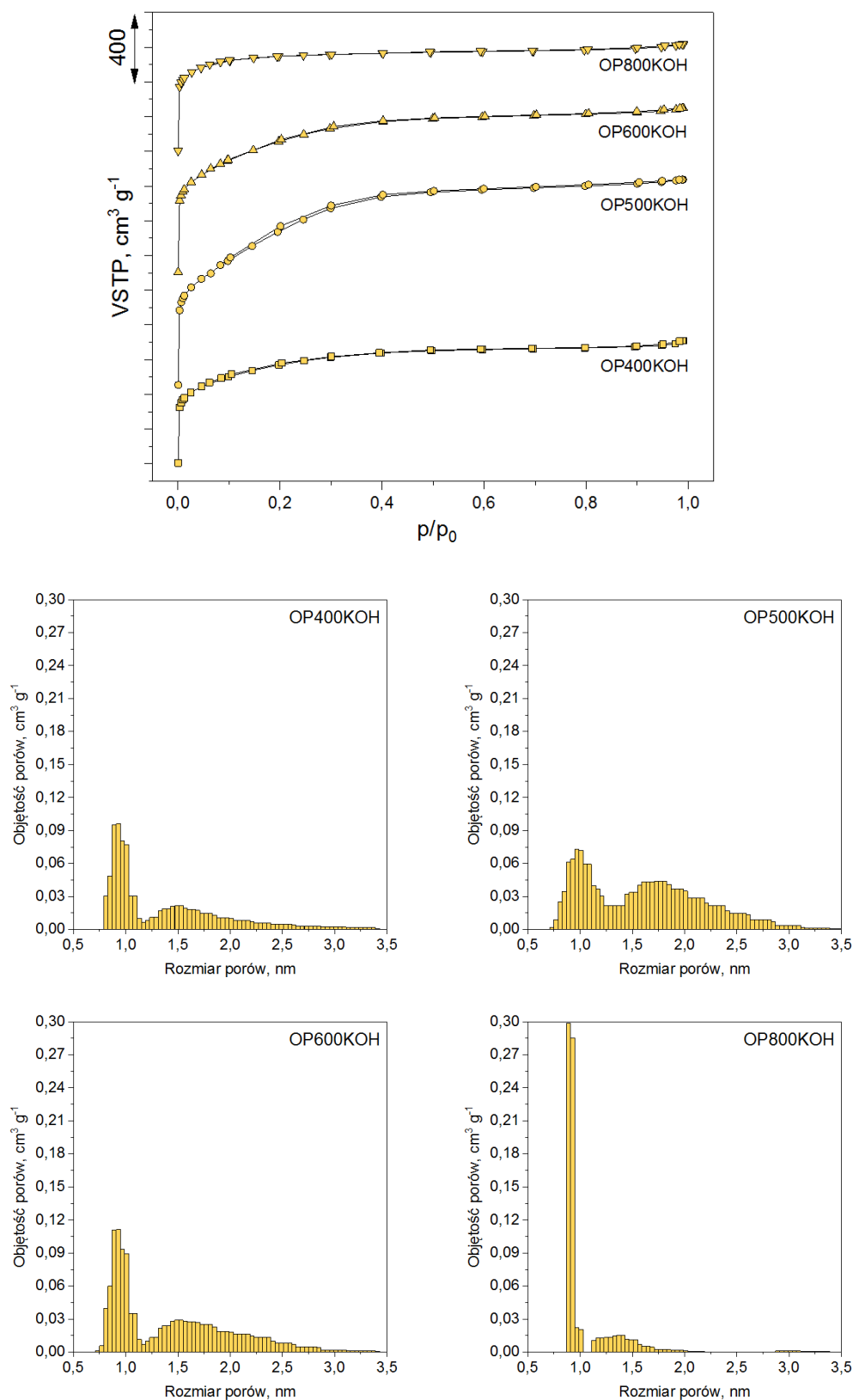
V_{MICRO} – objętość mikroporów; V_{TOTAL} – sumaryczna objętość porów; S_{BET} – powierzchnia właściwa; pHpzc – pH punktu zobojętnienia powierzchni. Objętości porów wyznaczono metodą QSDFT.



Rys. 23. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K oraz dystrybucja porów węgla aktywnych otrzymanych z miskanta olbrzymiego (Mi) po wcześniejszej karbonizacji w: 400, 500, 600 oraz 800 °C metodą QSDFT.



Rys. 24. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K oraz dystrybucja porów węgla aktywnych otrzymanych z drewna olszy czarnej (OCD) po wcześniejszej karbonizacji w: 400, 500, 600 oraz 800 °C metodą QSDFT.



Rys. 25. Izotermy adsorpcji-desorpcji par azotu w 77 K oraz dystrybucja porów węgla aktywnych otrzymanych z ostropestu plamistego (OP) po wcześniejszej karbonizacji w: 400, 500, 600 oraz 800 °C metodą QSDFT.

Otrzymane wyniki (Tabela 18, Rys. 23–25) wskazują na wyraźny wpływ temperatury karbonizacji poprzedzającej aktywację chemiczną KOH na rozwinięcie powierzchni właściwej węgla aktywnych, dystrybucję porów oraz ich objętości. W zgodzie z doniesieniami literaturowymi pozostaje fakt, że aktywacja za pomocą KOH, sprzyja wytwarzaniu węgla mikroporowatych z bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą [176]. Węgłe aktywne otrzymane na drodze aktywacji za pomocą KOH biowęgla wytworzonych w 400 °C charakteryzowały się znacznym rozwinięciem powierzchni właściwej niezależnie od rodzaju biomasy, osiągając wartości (S_{BET}) w przedziale 2003–2281 m²·g⁻¹. Dla węgla aktywnych Mi400KOH oraz OCD400KOH, mikropory stanowiły niemal 100 % całkowitej objętości wszystkich porów, podczas gdy dla OP400KOH było to 85 %. Znaczne rozwinięcie powierzchni właściwej nastąpiło, gdy temperatura karbonizacji wynosiła 500 °C. Dla OP500KOH oraz Mi500KOH, osiągnięto największe powierzchnie właściwe spośród badanych węgla aktywnych, odpowiednio 3107 oraz 2966 m²·g⁻¹. W przypadku OCD500KOH wartość ta była niższa i wynosiła 2336 m²·g⁻¹. Całkowite objętości porów (V_{TOTAL}) dla Mi500KOH, OCD500KOH oraz OP500KOH wynosiły odpowiednio: 1,26; 0,98 oraz 1,71 cm³·g⁻¹. Dla węgla aktywnych wytworzonych po karbonizacji w 500 °C, doszło jednak do powstania pewnych ilości porów o średnicy większej niż 2 nm, a objętości mikroporów stanowiły odpowiednio: 95; 98 oraz 74 % całkowitej objętości porów. Można zaobserwować, że tylko w przypadku węgla aktywnych z ostropestu plamistego powstają wąskie mezopory. Dalszy wzrost temperatury karbonizacji skutkował zmniejszeniem S_{BET} w przypadku Mi600KOH, Mi800KOH, OP600KOH oraz OP800KOH. Jedynie w przypadku OCD600KOH zaobserwowano dalszy wzrost powierzchni właściwej, która osiągnęła dla węgla aktywnych z drewna olszy czarnej najwyższą wartość: 2507 m²·g⁻¹. Dla temperatury karbonizacji 800 °C powierzchnie właściwe badanych węgla aktywnych znacząco się obniżyły i osiągnęły wartości najniższe dla serii miskanta oraz drewna olszy czarnej. Mogło być to związane silnie uporządkowaną strukturą węglową tych biowęgla, w wyniku czego czynnik aktywujący nie miał możliwości penetracji materiału. W przypadku ostropestu plamistego powierzchnia OP800KOH była tylko nieznacznie większa niż dla najniższej wartości w serii (OP400KOH). Biowęgłe z 800 °C są prekursorami węgla aktywnych, w których mikropory stanowią dominujący rodzaj porów. Zaobserwowano również zwężenie dystrybucji porów do szerokości około 1 nm dla wszystkich badanych węgla aktywnych (Rys. 23–25).

Wpływ temperatury pirolizy na rozwinięcie powierzchni właściwej węgla aktywowanych następnie czynnikami chemicznymi stanowił przedmiot zainteresowania innych grup badawczych. *Okman i wsp.* [177] badali wpływ temperatury karbonizacji na parametry węgla aktywnych wytworzonych metodą aktywacji chemicznej przy użyciu KOH oraz K_2CO_3 . Stwierdzili, że temperatura karbonizacji 800 °C pozwoliła rozwinąć powierzchnię właściwą w najwyższym stopniu (w porównaniu z temperaturą 600 °C), stosując zarówno KOH, jak i K_2CO_3 . Nie zaobserwowano podobnej zależności w przypadku badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy. W pracy *Qu i wsp.* [178] badali wpływ różnych metod przygotowania materiału węglowego z łusek sezamu przed ich aktywacją chemiczną z KOH. W temperaturze karbonizacji 500 °C poprzedzającej aktywację w temperaturze 800 °C, przy stosunku KOH:karbonizat 3:1, uzyskali najwyższą powierzchnię węgla aktywnego ($2772 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) oraz dystrybucję porów, w której 86 % stanowiły mikropory.

Można także znaleźć informację, że nadmiar KOH w stosunku do prekursora węgla aktywnych sprzyja rozwijaniu powierzchni, a jako optymalny stosunek KOH:surowiec często podaje się 3:1 [179,180].

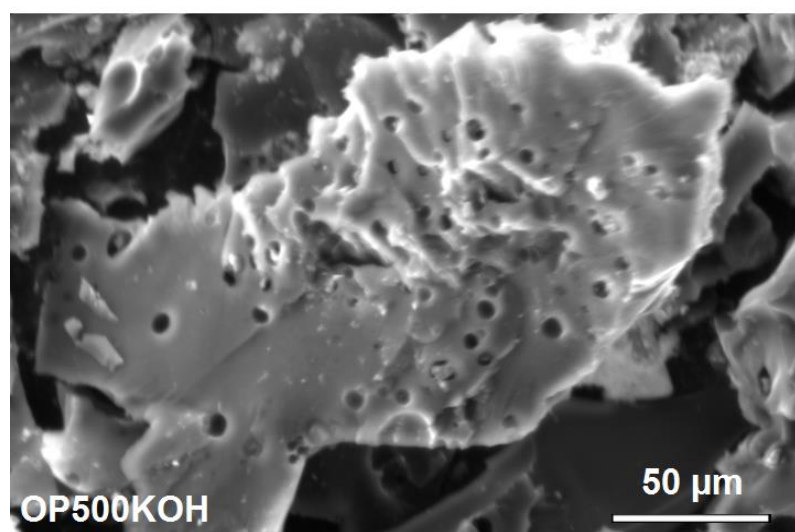
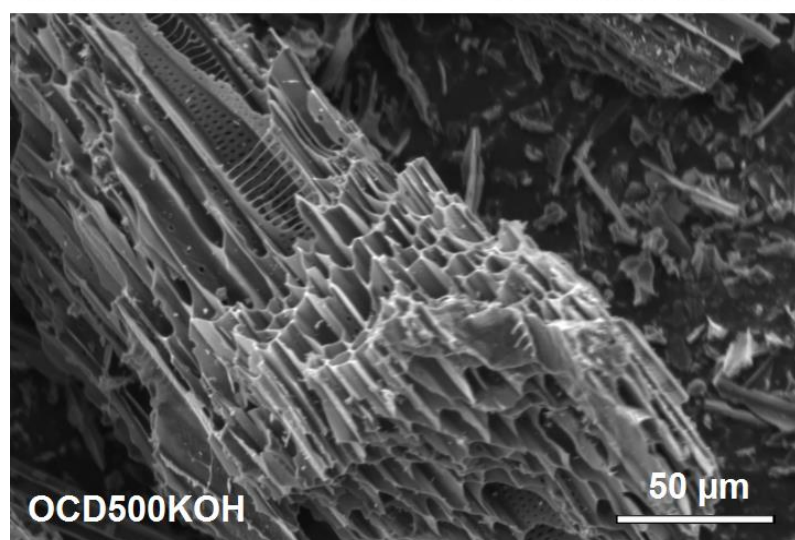
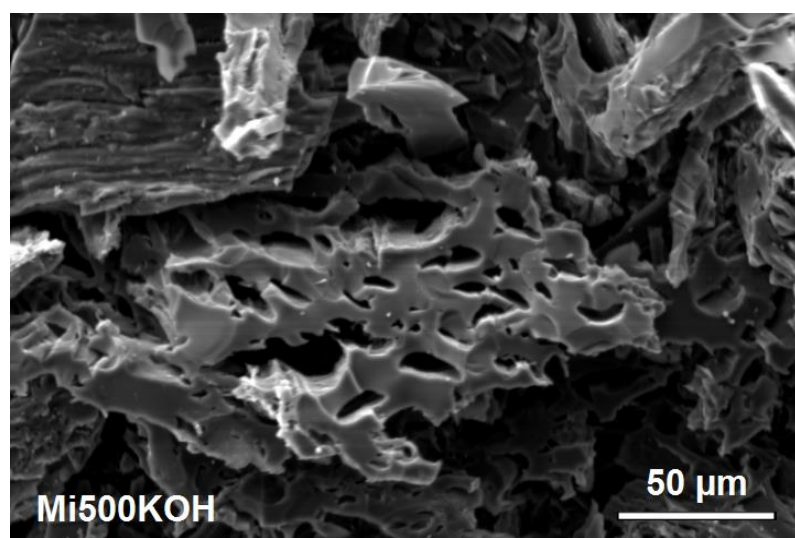
Na rozwinięcie (S_{BET}) badanych węgla aktywnych wpływ miała zarówno temperatura wcześniejszej karbonizacji, ale przede wszystkim skład chemiczny biomasy wyjściowej. *Khezami i wsp.* [181], badali wpływ aktywacji chemicznej przy użyciu KOH poszczególnych składników biomasy roślinnej: celulozy, ksylanu (hemicelulozy) oraz ligniny. Zaobserwowali, że powierzchnie właściwe wytworzonych węgla aktywnych malały w kierunku: ksylan > celuloza > lignina, natomiast udziały mikroporów stanowiły odpowiednio: 89; 85 oraz 87 % wszystkich porów. Można zatem stwierdzić, że karbonizacja a następnie aktywacja hemicelulozy w największym stopniu przyczynia się do rozwijania powierzchni materiałów węglowych, natomiast w najniższym lignina.

Porównując zawartości poszczególnych składników biomasy roślinnej badanych surowców, można zaobserwować, że ostropest plamisty posiadał największe ilości hemicelulozy, w porównaniu z pozostałymi badanymi surowcami. W przeciwieństwie do miskanta olbrzymiego oraz drewna olszy czarnej, posiadał też znacznie większe zawartości substancji mineralnej, która również mogła pełnić dodatkowo funkcję aktywującą. Miskant olbrzymi, pomimo wysokich zawartości hemicelulozy, był zbudowany w największym stopniu z ligniny, co mogło wpłynąć na zwężenie dystrybucji

porów oraz tworzenie się głównie mikroporów, bez względu na temperaturę karbonizacji. Drewno olszy czarnej budowała głównie hemiceluloza, niemniej najwyższa obecność celulozy spośród badanych surowców mogła skutkować opornym rozwijaniem powierzchni właściwej oraz osiągnięciem najniższej objętości porów. Właściwa aktywacja chemiczna z użyciem KOH zaczyna się od około 700 °C, a do osiągnięcia tej temperatury mogły zachodzić dalsze przemiany biowęgla (szczególnie tych wytworzonych w temperaturach 400, 500 oraz 600 °C) i dalsza konwersja celulozy oraz ligniny, które mogły wpłynąć na proces aktywacji.

Jako optymalną temperaturę karbonizacji materiału przed jego aktywacją można wskazać 500 °C, co związane jest z konwersją biomasy i usunięciem znacznych ilości lotnych substancji z surowca węglowego. Biowęgiel z 500 °C pozbawiony jest substancji lotnych, które wydzielając się intensywnie w temperaturze około 450 °C, mogą wpływać niekorzystnie na proces aktywacji [182]. Stąd też, biowęgla wytworzone w 400 °C aktywowane KOH, charakteryzowały się stosunkowo niskimi powierzchniami właściwymi, w porównaniu z tymi wytworzonymi w 500 °C. Zwiększanie temperatury karbonizacji surowca do 600 oraz 800 °C przyczyniło się do zwięźnienia dystrybucji porów (Rys. 23–25), oraz zmniejszenia (S_{BET}), prawdopodobnie ze względu na duży stopień konwersji pierwiastka C do form nie ulegających procesowi aktywacji.

W celu poznania morfologii powierzchni wytworzonych węgli aktywnych, wykonano zdjęcia SEM i przedstawiono je na Rys. 26. Jak można zaobserwować na powierzchni każdego z węgli obecne są elementy anatomiczne biomasy. Wytworzone węgle aktywne różnią się w zauważalny sposób morfologią powierzchni. Węgla aktywne z miskanta olbrzymiego oraz ostropestu plamistego posiadają zwartą strukturę, podczas gdy węgiel aktywny z drewna olszy czarnej posiada liczne otwarte kanały, które wynikają z unaczynienia drewna (ksylem). Aktywacja chemiczna nie naruszyła naturalnie występujących kanałów oraz struktur, m.in. w węglu aktywnym OCD500KOH, co było również wykazano w badaniach nad węglami aktywowanymi za pomocą odczynników chemicznych [183]. Liczne pory na powierzchni i wewnątrz wytworzonych węgli aktywnych mogą stanowić arterie dla adsorbowanych związków.

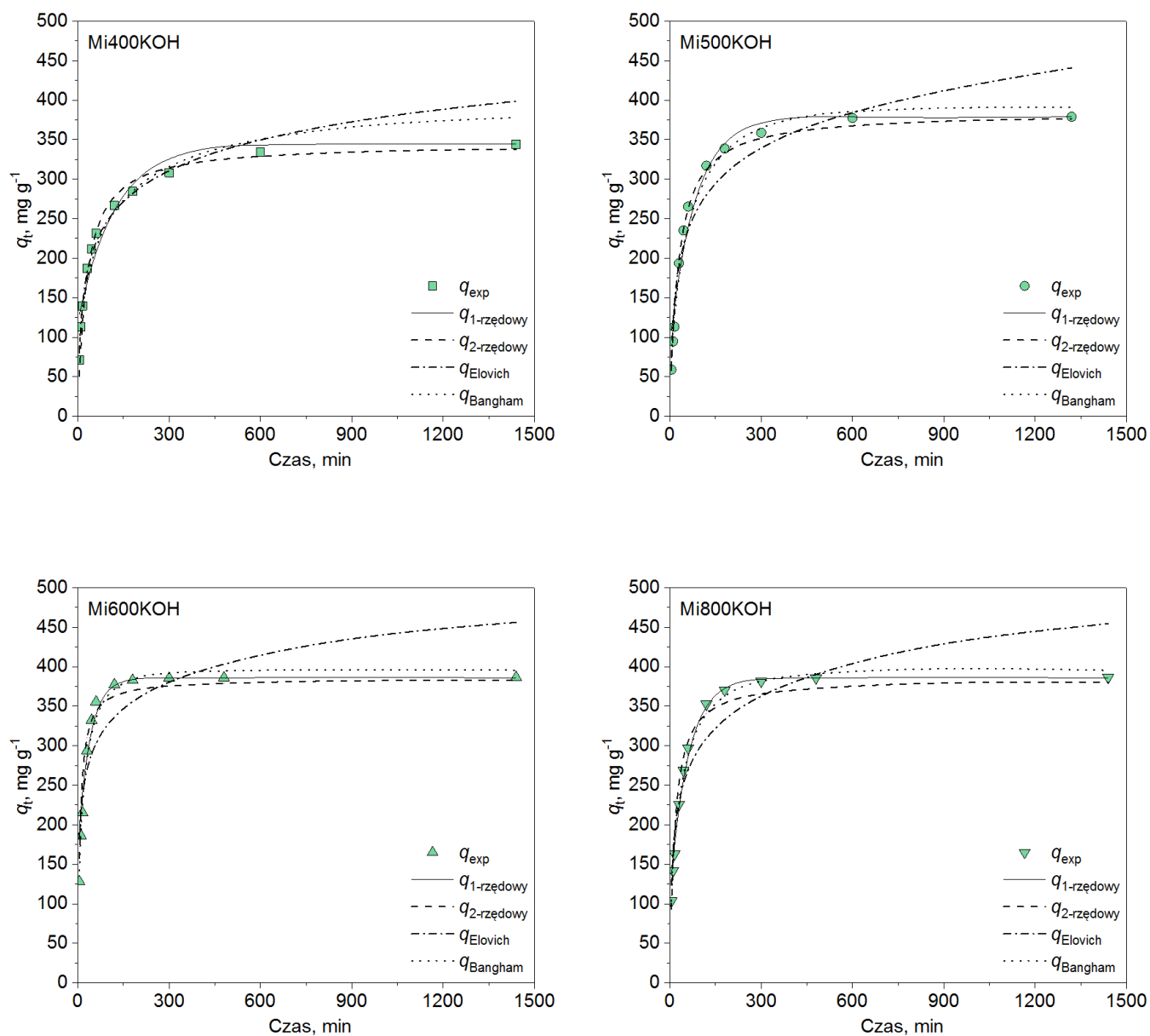


Rys. 26. Zdjęcia SEM węgla aktywnych: Mi500KOH, OCD500KOH oraz OP500KOH.

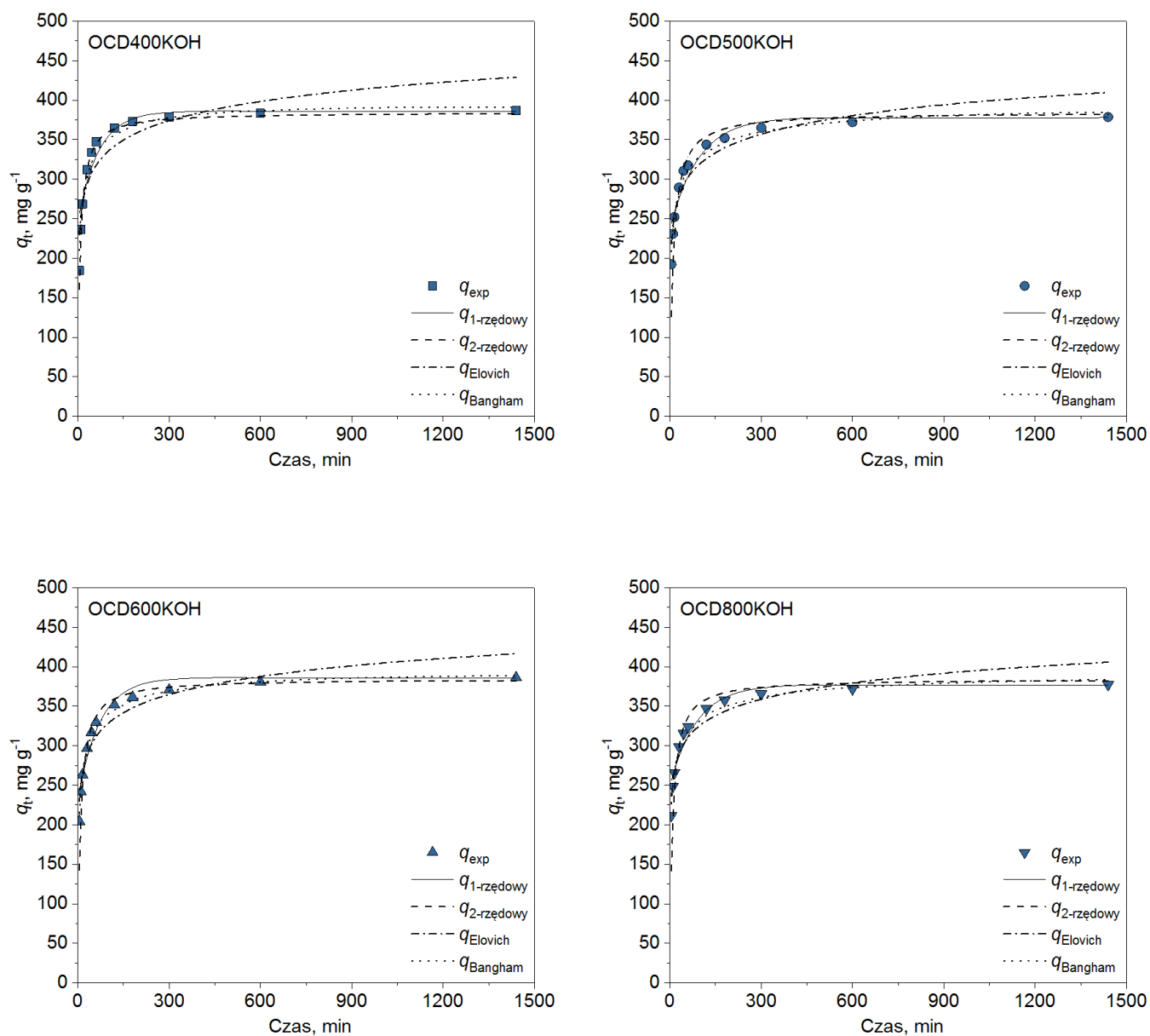
4.3.3. Węgłe aktywne jako adsorbenty izoproturonu

W celu poznania potencjalnych możliwości zagospodarowania wytworzonych węgla aktywnych, wykonano adsorpcję izoproturonu z roztworów wodnych. Na Rys. 27–29 przedstawiono modele kinetyki adsorpcji izoproturonu na wytworzonych węglach aktywnych. W Tabelach 19–21 zestawiono parametry modeli kinetycznych opisujących adsorpcję izoproturonu na badanych węglach aktywnych.

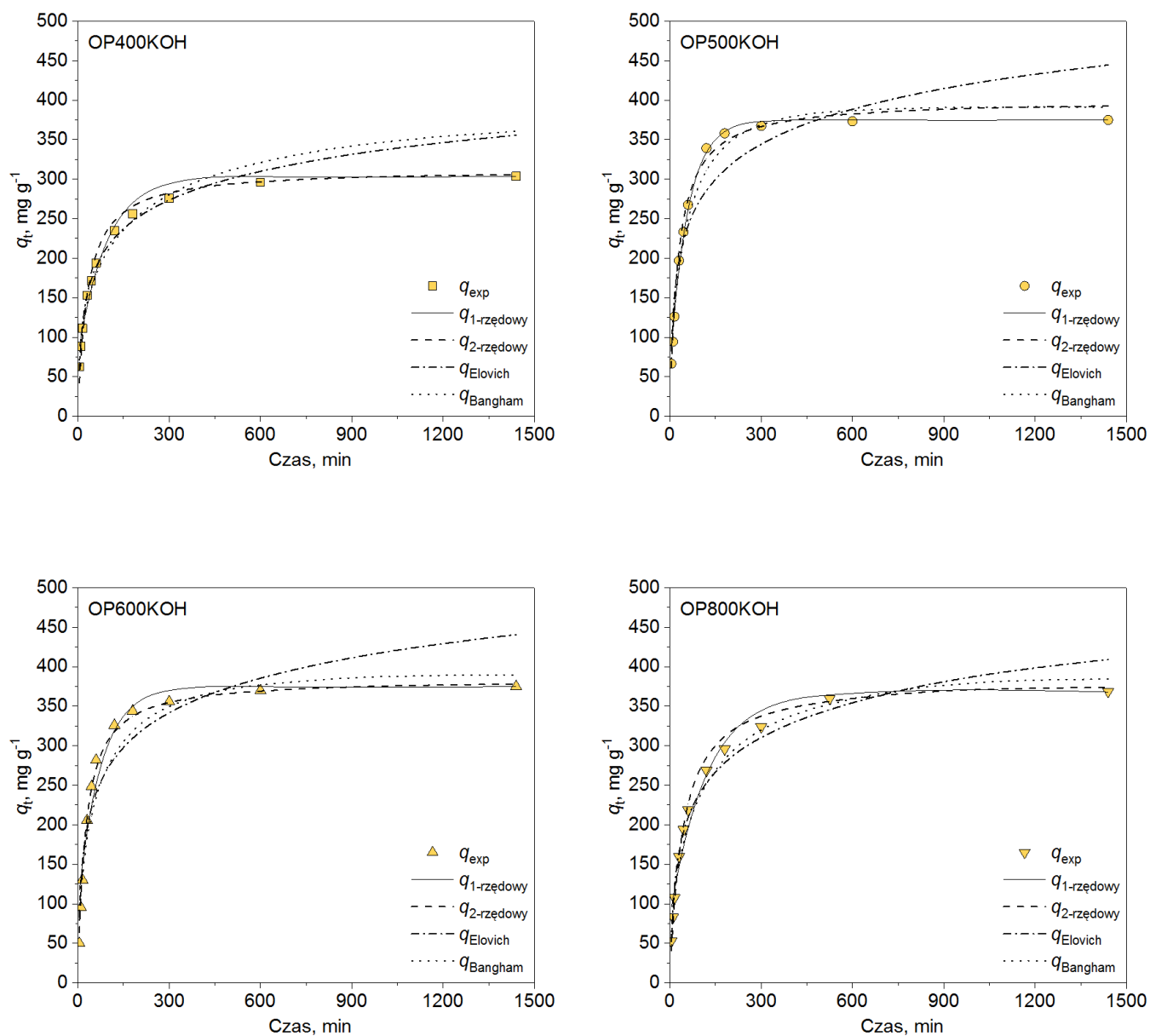
Na podstawie przeprowadzonych badań adsorpcji izoproturonu (IPU) można zauważyć, że wszystkie badane węgle aktywne wykazywały wysokie zdolności jego usuwania dochodzące nawet do 99 %. Co więcej udało się osiągnąć stan równowagi adsorpcji IPU na węglach aktywnych. Po zaledwie 30 minutach osiągnięto połowę wartości równowagowej pojemności sorpcyjnej dla wszystkich badanych węgli. Na wartość tę mogły wpłynąć następujące czynniki: szybkość mieszania roztworu, wielkość cząsteczek adsorbentu, tekstura porowata, a w szczególności objętość mezoporów. Badane węgle aktywne były w formie proszków o uziarnieniu $<0,4$ mm. Szybkość mieszania dla wszystkich układów była jednakowa. Kluczowe różnice pojawiają się zatem w objętościach mikro- oraz mezoporów badanych węgli. Węgłe serii (OP) charakteryzowały się najbardziej rozbudowaną strukturą porowatą, w tym także obecnością mezoporów, które stanowiły kanały transportowe do mikroporów, na których zachodził proces adsorpcji. Skutkowało to usunięciem IPU z roztworów na poziomie 96–99 %. Jedynie w przypadku węgla OP400KOH usunięto 78 % izoproturonu. Podobnie, w przypadku węgla Mi400KOH usunięto około 86 % IPU, co stanowiło najmniejszy stopień usunięcia w badanej serii. Wszystkie pozostałe węgle aktywne otrzymane po karbonizacji w temperaturach 500, 600 oraz 800 °C pozwoliły w wysokim stopniu adsorbować izoproturon. Nie zaobserwowano zatem znaczącego wpływu powierzchni właściwej (S_{BET}) węgla aktywnych na zwiększenie pojemności sorpcyjnej węgli. Szczególnie było to obserwowane dla węgli OP400KOH, OCD400KOH oraz Mi400KOH. Wysokie wartości pojemności sorpcyjnej mogły wynikać z morfologii materiału i obecności licznych makroporów w węglach z drewna olszy czarnej, które w większym stopniu pozwoliły doprowadzić cząsteczki IPU do wnętrza porów lub o występowaniu dodatkowych mechanizmów adsorpcji. By poznać te mechanizmy, wartości eksperymentalne zostały zestawione z wartościami modelowymi.



Rys. 27. Pojemności sorpcyjne (q) węgla aktywnych otrzymanych z miskanta olbrzymiego w procesie adsorpcji izoproturonu z roztworów wodnych: wartości eksperymentalnych (q_{exp}) z wartościami modelowymi: pseudo – pierwszorzędowego ($q_{1-rzędowy}$), pseudo – drugorzędowego ($q_{2-rzędowy}$), Elovicha ($q_{Elovich}$) oraz Banghama ($q_{Bangham}$).



Rys. 28. Pojemności sorpcyjne (q) węgla aktywnych otrzymanych z drewna olszy czarnej w procesie adsorpcji izoproturonu z roztworów wodnych: wartości eksperymentalnych (q_{exp}) z wartościami modelowymi: pseudo – pierwszorzędowego ($q_{1\text{-rzędowy}}$), pseudo – drugorzędowego ($q_{2\text{-rzędowy}}$), Elovicha (q_{Elovich}) oraz Banghama (q_{Bangham}).



Rys. 29. Pojemności sorpcyjne (q_t) węgla aktywnych otrzymanych z ostropestu plamistego w procesie adsorpcji izoproturonu z roztworów wodnych: wartości eksperymentalnych (q_{exp}) z wartościami modelowymi: pseudo – pierwszorzędowego ($q_{1-rzędowy}$), pseudo – drugorzędowego ($q_{2-rzędowy}$), Elovicha ($q_{Elovich}$) oraz Banghama ($q_{Bangham}$).

Tabela 19. Modele kinetyczne adsorpcji izoproturonu na węglach aktywnych z miskanta olbrzymiego (Mi).

Model kinetyczny	Parametry modelu	Węgiel aktywny			
		Mi400KOH	Mi500KOH	Mi600KOH	Mi800KOH
<i>Pseudo – pierwszorzędowy</i>	$q_{exp}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	344,0	379,0	386,0	386,0
	$k_1 \cdot 10^{-3}, \text{min}^{-1}$	8,2	11,9	25,6	16,7
	$q_{eq1}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	225,1	286,9	214,8	272,8
	R^2	0,912	0,957	0,969	0,990
<i>Pseudo – drugorzędowy</i>	$k_2 \cdot 10^{-4}, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	1,00	0,93	3,61	1,67
	$q_{eq2}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	<u>344,8</u>	<u>384,6</u>	<u>384,6</u>	<u>384,6</u>
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999
<i>Elovich</i>	$a, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	46,92	40,88	429,53	97,81
	$b, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,018	0,015	0,021	0,017
	R^2	0,990	0,930	0,804	0,904
<i>Bangham</i>	α	0,457	0,647	0,580	0,588
	$k_0, \text{dm}^6 \cdot \text{g}^{-1}$	0,487	0,267	0,698	0,471
	R^2	0,970	0,980	0,968	0,990
<i>Weber-Morris</i>	$k_i, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	28,52	38,72	45,46	35,52
	$C_i, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	20,25	-28,28	35,97	27,01
	R^2	0,976	0,994	0,989	0,998
	$k_{ii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	6,43	6,42	4,92	4,39
	$C_{ii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	197,16	248,97	319,21	307,23
	R^2	0,997	0,976	0,936	0,931
	$k_{iii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	0,73	0,13	0,05	0,03
	$C_{iii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	316,31	374,36	384,86	385,07
	R^2	1,00	1,00	0,907	1,00

Tabela 20. Modele kinetyczne adsorpcji izoproturonu na węglach aktywnych z drewna olszy czarnej (OCD).

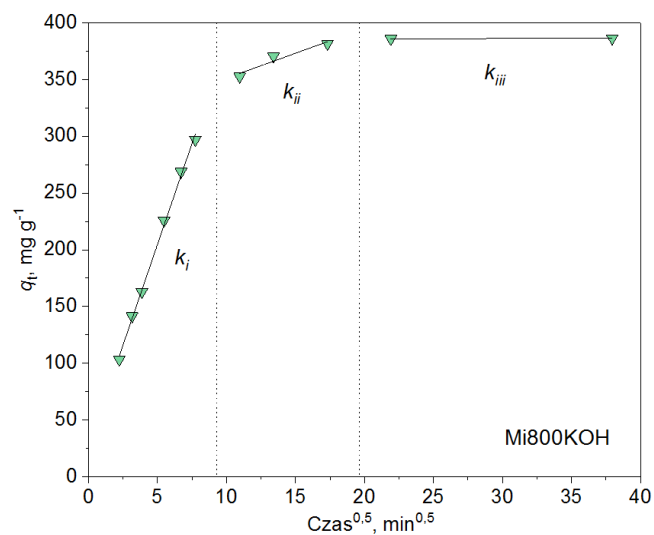
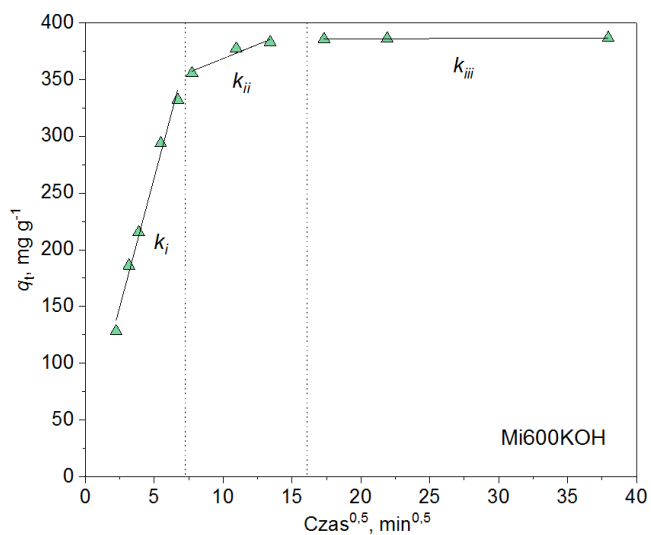
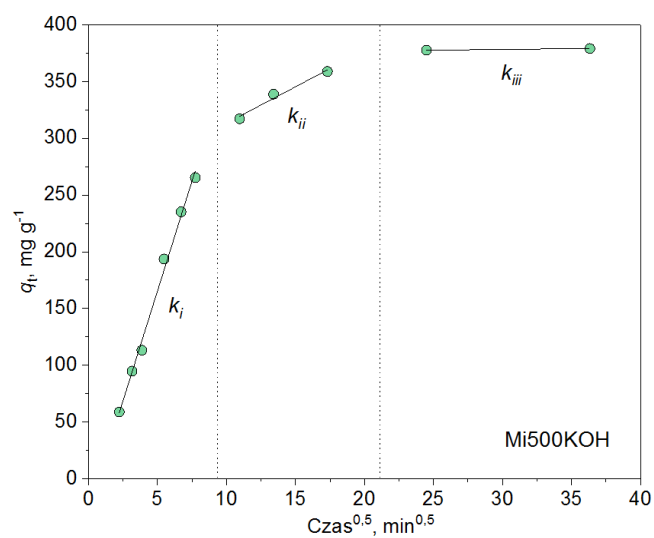
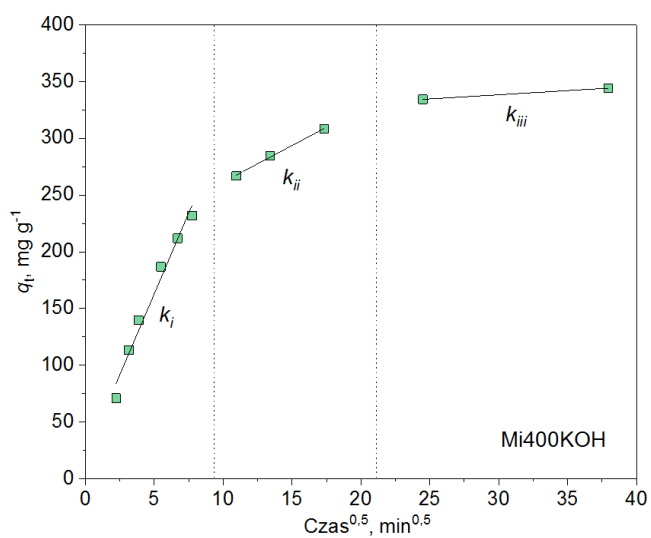
Model kinetyczny	Parametry modelu	Węgiel aktywny			
		OCD400KOH	OCD500KOH	OCD600KOH	OCD800KOH
<i>Pseudo – pierwszorzędowy</i>	$q_{exp}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	386,0	378,0	386,0	377,0
	$k_1 \cdot 10^{-3}, \text{min}^{-1}$	14,8	10,7	13,9	11,5
	$q_{eq1}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	139,2	141,3	153,4	127,9
	R^2	0,903	0,902	0,918	0,931
<i>Pseudo – drugorzędowy</i>	$k_2 \cdot 10^{-4}, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	3,7	2,5	3,1	3,0
	$q_{eq2}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	<u>384,6</u>	<u>384,6</u>	<u>384,6</u>	<u>384,6</u>
	R^2	1,00	0,999	0,999	1,000
<i>Elovich</i>	$a, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	4888,28	4414,18	6974,3	16105,9
	$b, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,028	0,030	0,030	0,033
	R^2	0,841	0,921	0,922	0,918
<i>Bangham</i>	α	0,359	0,294	0,314	0,265
	$k_0, \text{dm}^6 \cdot \text{g}^{-1}$	1,698	1,868	1,888	2,231
	R^2	0,949	0,975	0,990	0,971
<i>Weber-Morris</i>	$k_i, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	38,50	29,32	27,89	26,08
	$C_i, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	108,29	133,09	148,62	160,09
	R^2	0,964	0,977	0,970	0,968
	$k_{ii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	5,60	6,67	6,51	6,32
	$C_{ii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	300,6	268,26	276,71	274,73
	R^2	0,951	0,974	0,968	0,986
	$k_{iii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	0,36	0,63	0,72	0,54
	$C_{iii}, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	373,59	355,15	360,05	357,19
	R^2	0,906	0,962	0,894	0,955

Tabela 21. Modele kinetyczne adsorpcji izoproturonu na węglach aktywnych z ostropestu plamistego (OP).

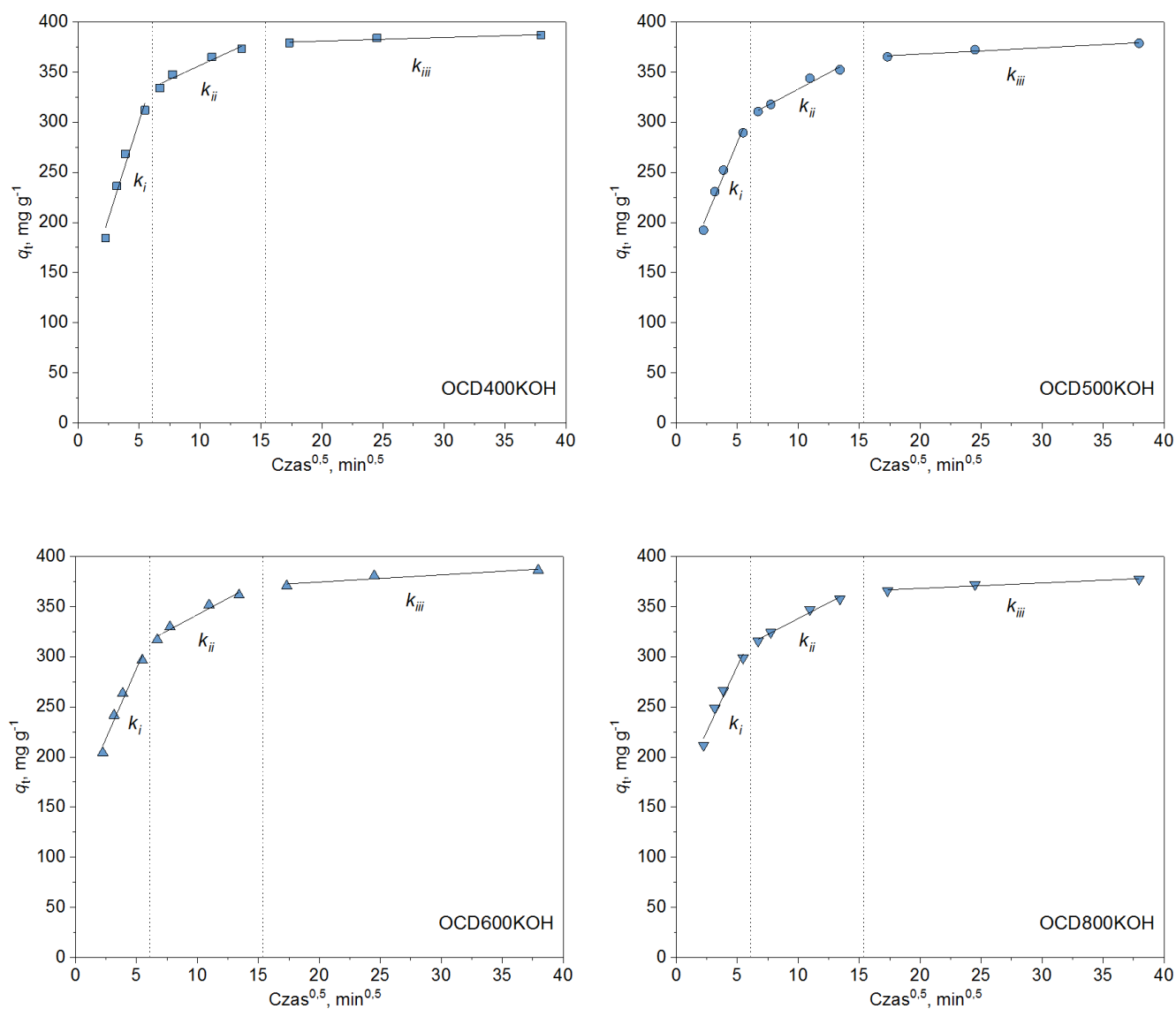
Model kinetyczny	Parametry modelu	Węgiel aktywny			
		OP400KOH	OP500KOH	OP600KOH	OP800KOH
<i>Pseudo – pierwszorzędowy</i>	q_{exp} , $mg \cdot g^{-1}$	303,0	375,0	375,0	368,0
	$k_1 \cdot 10^{-3}$, min^{-1}	10,6	16,9	13,3	8,3
	q_{eq1} , $mg \cdot g^{-1}$	227,1	312,1	275,7	283,9
	R^2	0,963	0,993	0,947	0,954
<i>Pseudo – drugorzędowy</i>	$k_2 \cdot 10^{-4}$, $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	1,01	0,91	1,03	0,62
	q_{eq2} , $mg \cdot g^{-1}$	<u>312,5</u>	<u>400,0</u>	<u>384,6</u>	<u>384,6</u>
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999
<i>Elovich</i>	a , $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$	32,27	46,38	47,05	29,04
	b , $g \cdot mg^{-1}$	0,019	0,016	0,016	0,016
	R^2	0,992	0,904	0,906	0,975
<i>Bangham</i>	α	0,448	0,643	0,559	0,548
	k_0 , $dm^6 \cdot g^{-1}$	0,391	0,291	0,368	0,299
	R^2	0,976	0,968	0,912	0,973
<i>Weber-Morris</i>	k_i , $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0,5}$	23,66	37,56	42,41	30,50
	C_i , $mg \cdot g^{-1}$	14,82	-18,45	-37,89	-12,51
	R^2	0,988	0,995	0,994	0,997
	k_{ii} , $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0,5}$	6,27	4,23	4,54	8,52
	C_{ii} , $mg \cdot g^{-1}$	168,46	296,19	278,79	177,70
	R^2	0,976	0,901	0,940	0,986
	k_{iii} , $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0,5}$	0,56	0,13	0,38	0,59
	C_{iii} , $mg \cdot g^{-1}$	282,27	369,98	360,70	346,31
	R^2	1,00	1,00	1,00	1,00

Model pseudo – pierwszorzędowy w niewielkim stopniu oddawał wartości eksperymentalne, o czym świadczą wartości korelacji R^2 od 0,902 do 0,990. Było to spowodowane znaczną szybkością adsorpcji w początkowych etapach procesu, a następnie powolnym dążeniem do stanu równowagi [184]. W przeciwieństwie do modelu pseudo – pierwszorzędowego, linearyzacja modelu pseudo – drugorzędowego t/q_t w funkcji czasu, pozwoliła uzyskać bardzo wysokie dopasowanie wartości eksperymentalnych i modelowych – R^2 od 0,999 do 1,000, dla wszystkich badanych układów. Model pseudo – drugorzędowy, spośród pozostałych badanych modeli w największym stopniu odwzorowywał dane eksperymentalne. Tłumaczy się to faktem, że etapem limitującym procesu jest chemisorpcja poprzez udział oddziaływań walencyjnych lub przez wymianę elektronów między adsorbentem a adsorbentem [185]. Na podstawie modelu Elovicha, który zakłada występowanie chemisorpcji, nie stwierdzono dobrej korelacji z wartościami eksperymentalnymi, co pozwala sugerować, że nie był to mechanizm wiodący [169]. Należy jednak zaznaczyć, że stała (b) modelu Elovicha jest wykorzystywana do oceny pojemności sorpcyjnej. Dla badanych węgli z serii miskanta oraz ostropestu utrzymywała się na zbliżonym poziomie (około 0,016), podczas gdy dla serii węgli z drewna olszy czarnej przyjmowała niemal dwukrotnie wyższe wartości. Może to świadczyć o wysokiej zdolności węgli wykonanych z miskanta i ostropestu do adsorpcji izoproturonu, niemniej dla węgli z olszy czarnej uzyskane wyniki pojemności sorpcyjnej były zbliżone z seriami Mi oraz OP. By móc szerzej określić proces adsorpcji wykorzystano również model Banghama, którego współczynnik korelacji R^2 powyżej 0,99 sugeruje wpływ dyfuzji w porach węgla na proces adsorpcji [170]. Dla wszystkich badanych węgli dopasowanie tego modelu było niższe, co pozwala wnioskować, że dyfuzja w porach nie była etapem limitującym adsorpcję. Dodatkowo na potwierdzenie tej teorii zastosowano model Webera-Morrisa, który pozwala określić, podobnie jak model Banghama, czy dyfuzja w porach jest etapem limitującym. W przypadku wystąpienia kilku etapów liniowości wykresu q_t w funkcji czasu podniesionego do potęgi $1/2$, mówi się o wieloetapowości procesu adsorpcji w porach. Wykresy modelu Webera-Morrisa zostały przedstawione na Rys. 30–32, a parametry modelu w Tabelach 19–21. Zaobserwowano, że dla wszystkich układów węgiel aktywny – IPU, wystąpiły aż 3 etapy liniowości, co wskazuje na złożoność procesu adsorpcji na badanych materiałach. W pierwszej kolejności obserwuje się występowanie dyfuzji w obrębie filmu granicznego węgla aktywnego (C_i), natomiast wartości (C_{ii}) oraz (C_{iii}), wskazują na różne etapy dyfuzji w porach. W przypadku, gdyby wykres posiadał tylko

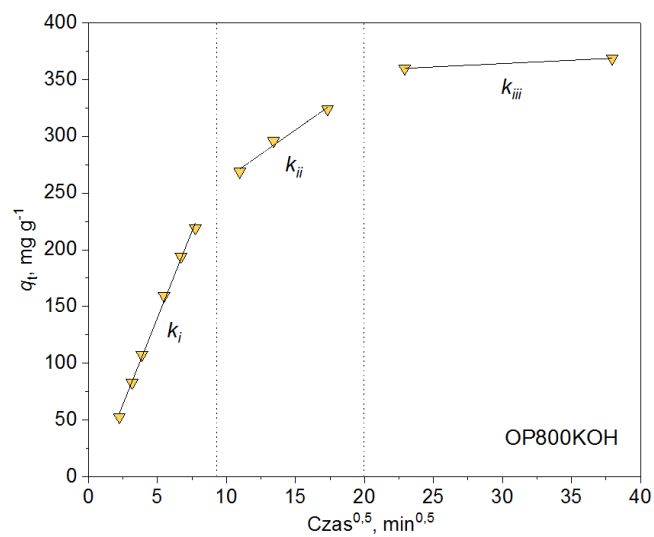
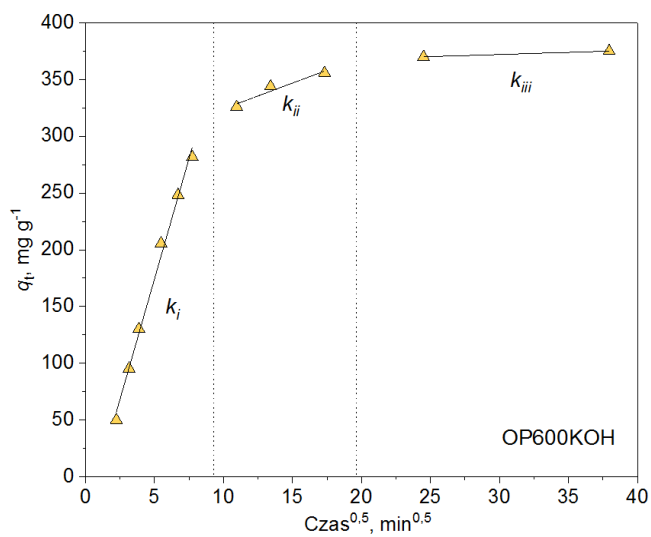
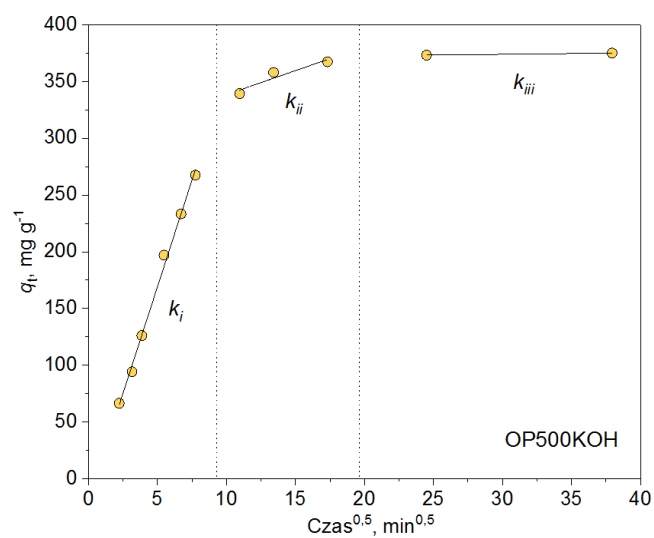
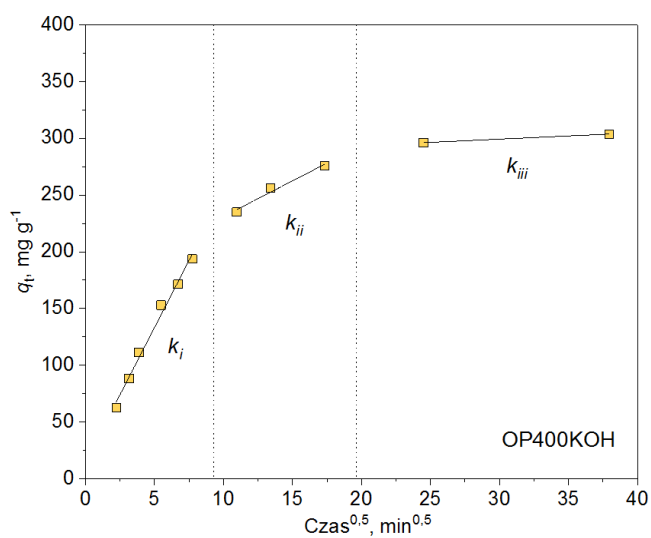
jeden etap limitujący – dyfuzję w filmie granicznym, wykres przechodziłby przez początek układu współrzędnych. Otrzymane ujemne wartości (C_i), szczególnie w przypadku węgla z ostropestu plamistego sugerują, że dyfuzja przez film graniczny nie stanowiła etapu limitującego w badanym układzie [186].



Rys. 30. Model Webera-Morrisa adsorpcji izoproturonu na węglach aktywnych otrzymanych z miskanta olbrzymiego (Mi).



Rys. 31. Model Webera-Morrisa adsorpcji izoproturonu na węglach aktywnych otrzymanych z drewna olszy czarnej (OCD).



Rys. 32. Model Webera-Morrisa adsorpcji izoproturonu na węglach aktywnych otrzymanych z ostropestu plamistego (OP).

Na grubość filmu granicznego wpływa przede wszystkim chemizm powierzchni węgla aktywnego. W badaniach *Lorenc-Grabowska i wsp.* [187] zaobserwowali, że na zmniejszenie grubości filmu granicznego wpływa obecność hydrofilowych ugrupowań, które mogą być także związane z wysokimi wartościami pH_{pzc} węgla aktywnych. W przypadku badanych węgla aktywnych wartości pH_{pzc} mieściły się w przedziale od 8,26 do 9,72, co znajduje potwierdzenie w ujemnych wartościach (C_i) modelu Webera-Morrisa i sugeruje, że grubość filmu granicznego była mała dla wszystkich badanych węgla aktywnych.

Porównując otrzymane wyniki, można zauważyć, że cząsteczki izoproturonu bardzo szybko pokonują film graniczny i dochodzi do złożonej dyfuzji w porach węgla aktywnych, a finalnie do adsorpcji w mikroporach. W literaturze, trzyetapowy przebieg wykresu Webera-Morrisa był obserwowany w przypadku adsorpcji barwników i wskazywał, że adsorpcja w obrębie poszczególnych rodzajów porów zachodzi z różną szybkością [188]. Dla wszystkich badanych węgla aktywnych stała k malała w następującym kierunku $k_i > k_{ii} > k_{iii}$. Na tej podstawie można zauważyć, że adsorpcja w mikroporach, którą odzwierciedla wartość stałej k_{iii} była etapem limitującym proces adsorpcji izoproturonu. Należy jednocześnie podkreślić, że otrzymane wyniki nie pokrywają się z wnioskami płynącymi z modelu Banghama. Można jednak przypuszczać, że ze względu na mikroporowatość węgla (Rys. 23–24), dyfuzja w porach stanowiła etap limitujący proces, niemniej czas osiągnięcia stanu równowagi dla wszystkich badanych węgla był porównywalny i wynosił około 10–12 godzin.

Zgodnie z teorią opisaną przez *Kasaoka i wsp.* [189], adsorpcja cząsteczek na powierzchni adsorbentu jest uprzywilejowana, gdy średnica porów jest od 1,5–2 razy większa niż drugi najdłuższy wymiar adsorbentu. Sugeruje to, że za adsorpcję izoproturonu w dużej mierze są odpowiedzialne mikropory o średnicy od około 0,65–0,86. Ze względu na wąską dystrybucję porów badanych węgla aktywnych, szczególnie w zakresie mikroporów, adsorpcja IPU jest uprzywilejowana zgodnie z opisaną teorią. Tłumaczy to również przyczynę wieloetapowości opisanej modelem Webera-Morrisa.

Otrzymane pojemności sorpcyjne sugerują, że badane węgle aktywne są dobrymi adsorbentami izoproturonu. Trudno jest jednak wskazać bezpośredni wpływ temperatury karbonizacji, dystrybucji porów oraz powierzchni właściwej na poprawę wartości q_{eq} .

4.4. Biowęgle do celów energetycznych

4.4.1. Charakterystyka biowęgla

Do zastosowań energetycznych wybrano biowęgle wytworzone z mискanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD) oraz kwiatów olszy czarnej (OCK). W Tabeli 22 zestawiono wyniki analizy technicznej (OCK) oraz wytworzonych biowęgla, natomiast w Tabeli 23 analizy elementarnej.

Tabela 22. Analiza techniczna kwiatów olszy czarnej (OCK) oraz ich biowęgla.

Nazwa próbki	Analiza techniczna				Y, %
	W ^a , %	A ^d , %	VM ^{daf} , %	FC ^d , %	
OCK	6,4±0,1	2,6±0,1	84,2±0,2	29,6±0,2	-
OCK250	2,4±0,1	3,3±0,1	57,8±0,3	38,8±0,2	72±2
OCK300	2,5±0,1	4,2±0,2	48,2±0,3	52,0±0,3	57±1
OCK400	2,9±0,2	5,2±0,3	27,3±0,5	67,3±0,4	43±1
OCK500	3,6±0,3	5,8±0,2	16,8±0,1	76,6±0,5	37±1
OCK600	3,2±0,1	5,5±0,5	14,0±0,4	82,9±0,4	33±1
OCK800	4,3±0,3	6,1±0,2	8,7±0,1	89,0±0,3	32±2

W^a – wilgoć (w stanie analitycznym); A^d – popiół (w stanie suchym); VM^{daf} – części lotne (w stanie suchym i bezpopiołowym); FC^d – węgiel związanym (w stanie suchym); Y – wydajność produktu stałego po procesie pirolizy.

Tabela 23. Analiza elementarna kwiatów olszy czarnej (OCK) oraz ich biowęgla.

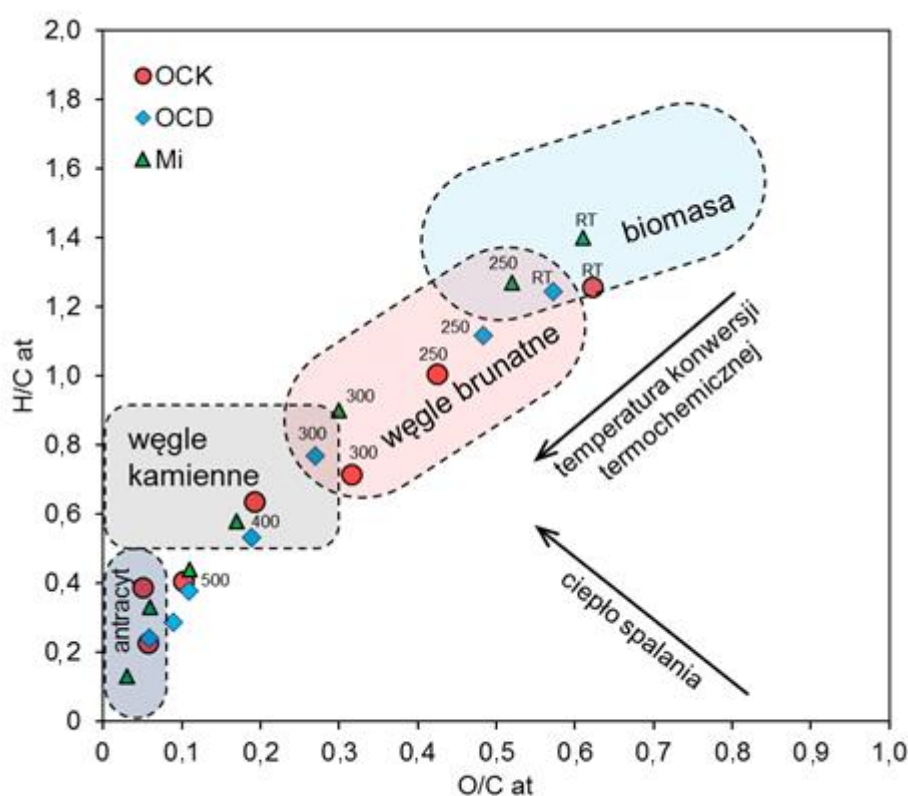
Nazwa próbki	Analiza elementarna					O/C	H/C
	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S ^d , %	O ^{diff} , %		
OCK	50,8±0,2	5,4±0,1	1,6±0,1	0,08±0,01	42,1±0,2	0,62	1,26
OCK250	59,3±0,2	5,0±0,1	2,1±0,1	0,16±0,01	33,5±0,2	0,42	1,01
OCK300	66,1±0,1	4,0±0,1	2,1±0,1	0,01±0,00	27,8±0,2	0,32	0,71
OCK400	74,8±0,3	4,0±0,1	2,1±0,1	0,01±0,00	19,1±0,2	0,19	0,63
OCK500	83,6±0,5	2,9±0,1	2,2±0,1	0,01±0,00	11,3±0,1	0,10	0,41
OCK600	89,0±0,6	2,9±0,1	2,2±0,2	0,01±0,00	5,9±0,1	0,05	0,39
OCK800	89,3±0,5	1,7±0,1	2,2±0,2	0,01±0,00	6,8±0,1	0,06	0,23

daf – w stanie suchym i bezpopiołowym; d – w stanie suchym; diff – obliczone z różnicy; O^{diff} = 100% – C^{daf} – H^{daf} – N^{daf} – S^d; O/C – stosunek atomowy tlenu do węgla; H/C – stosunek atomowy wodoru do węgla.

Analiza techniczna oraz elementarna dla biowęgla mискanta olbrzymiego oraz drewna olszy czarnej została opisana w dziale 4.2.1. (Tabele 16–17). Biowęgle (OCK) charakteryzują się zauważalnie wyższymi wydajnościami produktu stałego niż biowęgle (OCD). Przyczyną są różnice w składzie chemicznym surowców. (Mi) oraz (OCD) posiadały porównywalne zawartości hemicelulozy (~ 35 %), podczas gdy OCK o około 20 % mniej. Ponadto (OCK) posiadały mniej celulozy niż (OCD), która w warunkach pirolizy jest rozkładana do lotnych produktów. Należy jednak zauważyć, że biowęgle OCD500–OCD800 oraz OCK500–OCK800 posiadały podobne zawartości części

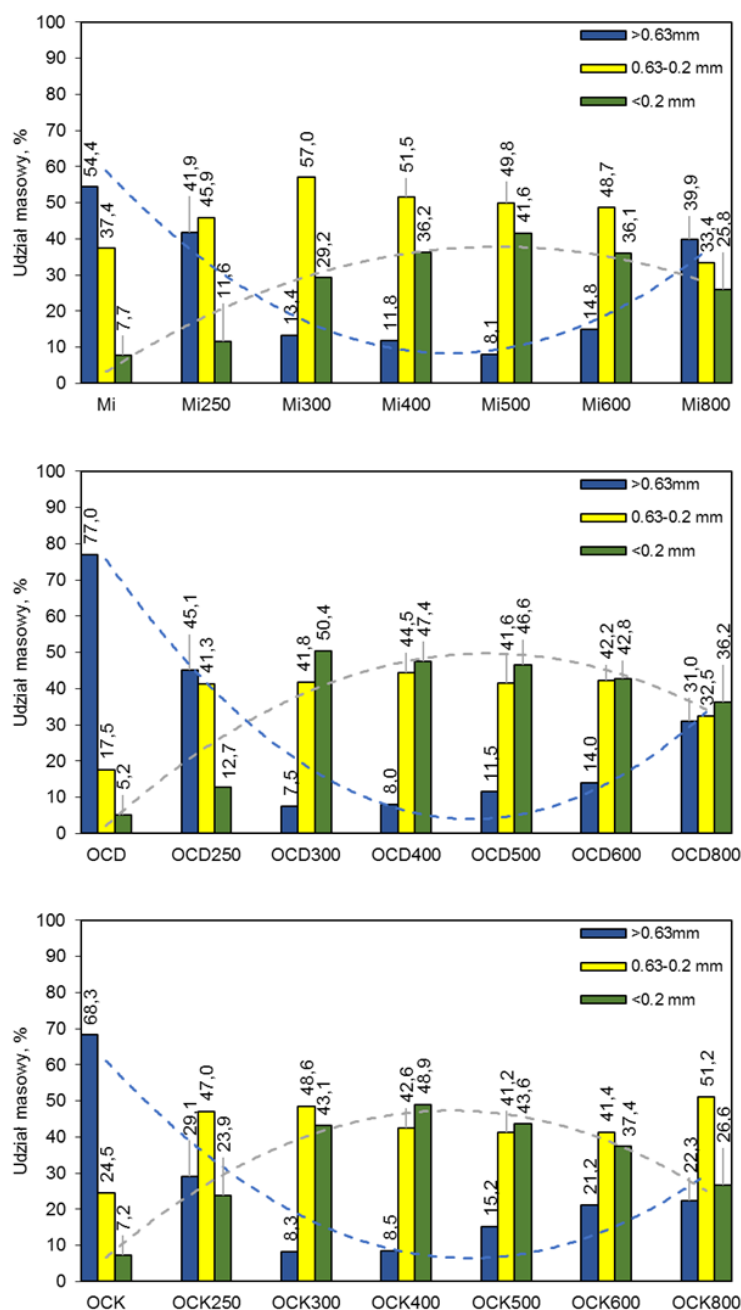
lotnych, substancji mineralnej, jak również wilgoci, co może wynikać z nieznacznych różnic w składzie pomiędzy surowcami. Pod względem składu elementarnego biowęgla kwiaków olszy czarnej nie różnią się zasadniczo od biowęgla drewna olszy czarnej. Jedynie zawartości azotu (N^{daf}) w biowęglach (OCK) były o około 1,6–3,6 razy większe niż w biowęglach (OCD). Stosunki atomowe O/C oraz H/C były porównywalne pomiędzy biowęglami (OCD) oraz (OCK) od około 400 °C. Zawartość pierwiastka C dla miska była najwyższa spośród badanych biowęgla i w 800 °C wynosiła 94,2 %, przy równocześnie najniższej zawartości tlenu (4,0 %).

Na Rys. 33 przedstawiono wykres van Krevelena dla surowców oraz ich biowęgla. Wzrost temperatury termochemicznej konwersji wpłynął na obniżenie zarówno stosunku atomowego O/C jak i H/C. Najkorzystniejsze właściwości energetyczne posiada materiał, dla którego stosunek O/C jest najniższy przy równoczesnym najwyższym możliwym stosunku H/C [190].



Rys. 33. Wykres van Krevelena wytworzonych biowęgla.

Temperatura termochemicznej konwersji wpłynęła również na zmiany wytrzymałości badanych materiałów. Na Rys. 34 przedstawiono w jaki sposób zmieniała się wytrzymałość surowców oraz ich biowęgli.



Rys. 34. Wytrzymałość miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD), kwiatów olszy czarnej (OCK) oraz ich biowęgli.

Jak można zauważyć, surowce charakteryzowały się znaczną wytrzymałością, która wraz z narostem temperatury torfikacji/pirolizy do około 400 °C malała. Powyżej tej temperatury dla wszystkich materiałów obserwowano stopniowy wzrost

wytrzymałości (jako udział frakcji $>0,6$ mm), co było związane z postępującym stopniem uwęglenia materiału i uporządkowaniem materiału węglowego [153]. Wytrzymałość jest parametrem istotnym z powodu potencjalnego zastosowania biowęgla jako stałych paliw. Niska wytrzymałość (duży udział frakcji $<0,2$ mm) będzie wiązała się z kruszeniem i/lub ścieraniem materiału oraz spalaniem w niższej temperaturze, natomiast zbyt wysoka (duży udział frakcji $>0,63$ mm) z odpornością na ścieranie oraz spalaniem paliwa w wyższej temperaturze [191].

4.4.2. Zastosowania energetyczne

Surowce oraz biowęgle zostały scharakteryzowane pod względem ilości energii jaką mogą wytworzyć podczas spalania w znormalizowanych warunkach. W Tabeli 24 przedstawiono właściwości energetyczne – ciepła spalania (Q_s), wartości opałowe (Q_i), wydajności energetyczne (EY) oraz wskaźniki zagęszczenia energetycznego (EDR).

Tabela 24. Właściwości energetyczne miskanta olbrzymiego (Mi), drewna olszy czarnej (OCD), kwiatów olszy czarnej (OCK) oraz ich biowęgla.

Nazwa próbki	Właściwości energetyczne			
	Q_s , $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	Q_i , $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	EY, %	EDR, -
Mi	18,9±0,1	17,5±0,1	-	-
Mi250	21,4±0,2	20,1±0,2	91	1,13
Mi300	26,1±0,2	24,9±0,2	66	1,38
Mi400	28,6±0,2	27,7±0,2	45	1,51
Mi500	30,6±0,3	29,9±0,3	42	1,62
Mi600	32,8±0,3	32,2±0,3	42	1,74
Mi800	32,6±0,4	32,3±0,4	40	1,72
OCD	20,3±0,2	19,0±0,2	-	-
OCD250	21,4±0,2	20,2±0,2	78	1,05
OCD300	26,3±0,2	25,3±0,2	54	1,29
OCD400	29,1±0,1	28,3±0,1	46	1,43
OCD500	29,1±0,1	28,4±0,1	40	1,43
OCD600	29,1±0,1	28,6±0,1	39	1,43
OCD800	29,7±0,2	29,3±0,2	35	1,46
OCK	15,9±0,2	14,5±0,2	-	-
OCK250	21,3±0,2	20,1±0,2	96	1,34
OCK300	22,7±0,1	21,8±0,1	81	1,42
OCK400	25,2±0,3	24,3±0,3	68	1,58
OCK500	27,2±0,2	26,5±0,2	63	1,70
OCK600	27,9±0,1	27,2±0,1	58	1,75
OCK800	27,0±0,4	26,5±0,4	54	1,70

daf – w stanie suchym i bezpopiołowym; d – w stanie suchym; diff – obliczone z różnicy; $O^{\text{diff}} = 100\% - C^{\text{daf}} - H^{\text{daf}} - N^{\text{daf}} - S^{\text{d}}$; O/C – stosunek atomowy tlenu do węgla; H/C – stosunek atomowy wodoru do węgla; Q_s – ciepło spalania; Q_i – obliczona wartość opałowa; EY – wydajność energetyczna; EDR – wskaźnik zagęszczenia energetycznego.

Wraz ze wzrostem temperatury termochemicznej konwersji, uzyskiwano biowęgle charakteryzujące się wysokimi wartościami ciepła spalania (Q_s). Dla biowęgla miskanta, najbardziej optymalną temperaturą konwersji była temperatura 500 °C ze względu na wysokie ciepło spalania 30,6 MJ·kg⁻¹. Wydajność energetyczna nie zmieniała się znacząco wraz z dalszym wzrostem temperatury termochemicznej konwersji, natomiast wskaźnik zagęszczenia energetycznego wynosił 1,62. W przypadku drewna olszy czarnej optymalną temperaturę wytwarzania biowęgla wskazano przy 400 °C. Dla tej temperatury wartość ciepła spalania wynosiła 29,1 MJ·kg⁻¹, a wskaźnik zagęszczenia energetycznego nie zmieniał się o więcej niż 0,03 wraz z dalszym wzrostem temperatury. Biowęgle z kwiatów olszy czarnej charakteryzowały się wysokimi wartościami wskaźnika zagęszczenia energetycznego oraz wartościami ciepła spalania. Dla temperatury 500 °C wartość (Q_s) wynosiła 27,2 MJ kg⁻¹, przy wskaźniku zagęszczenia energetycznego 1,70. Wartości opałowe (Q_i) biowęgla nie różniły się znacząco od wartości ciepła spalania, tj. były niższe o około 1–9 %. Różnice pomiędzy Q_s a Q_i malały wraz z narostem temperatury konwersji termochemicznej, co wynikało ze zmniejszenia zawartości wilgoci w materiale oraz zmniejszającą się zawartości wodoru. Na właściwości energetyczne badanych biowęgla wpłynęły takie czynniki jak: temperatura konwersji termochemicznej, zawartość wilgoci, zawartość części lotnych oraz skład elementarny [192]. Spośród badanych surowców, miskant olbrzymi należy wskazać jako surowiec dający wysokoenergetyczne biowęgle. Mogła na to wpłynąć wysoka zawartość ligniny (najwyższa spośród badanych surowców), która na drodze pirolizy uległa konwersji do wysokoenergetycznych komponentów o wysokiej zawartości pierwiastka C. Co więcej, to właśnie biowęgle z miskanta olbrzymiego charakteryzowały się najwyższą wytrzymałością (Rys. 34), co potwierdza, że lignina w wyniku konwersji termochemicznej wpływa na zwiększenie wytrzymałości materiału.

4.5. Biowęgłe jako stymulatory wzrostu roślin

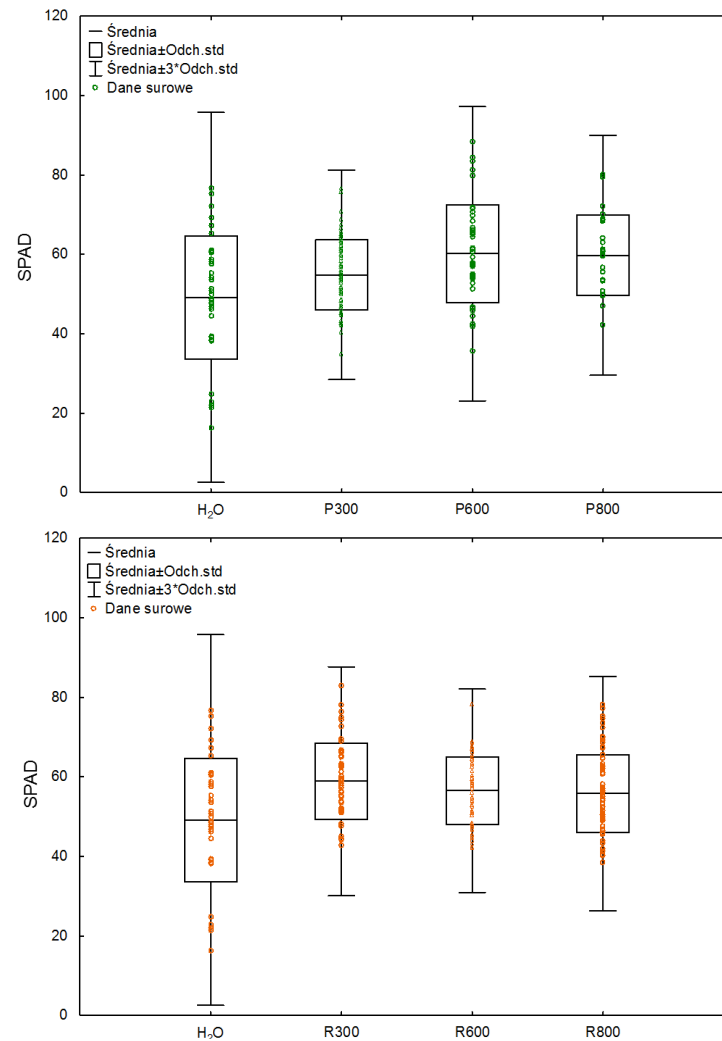
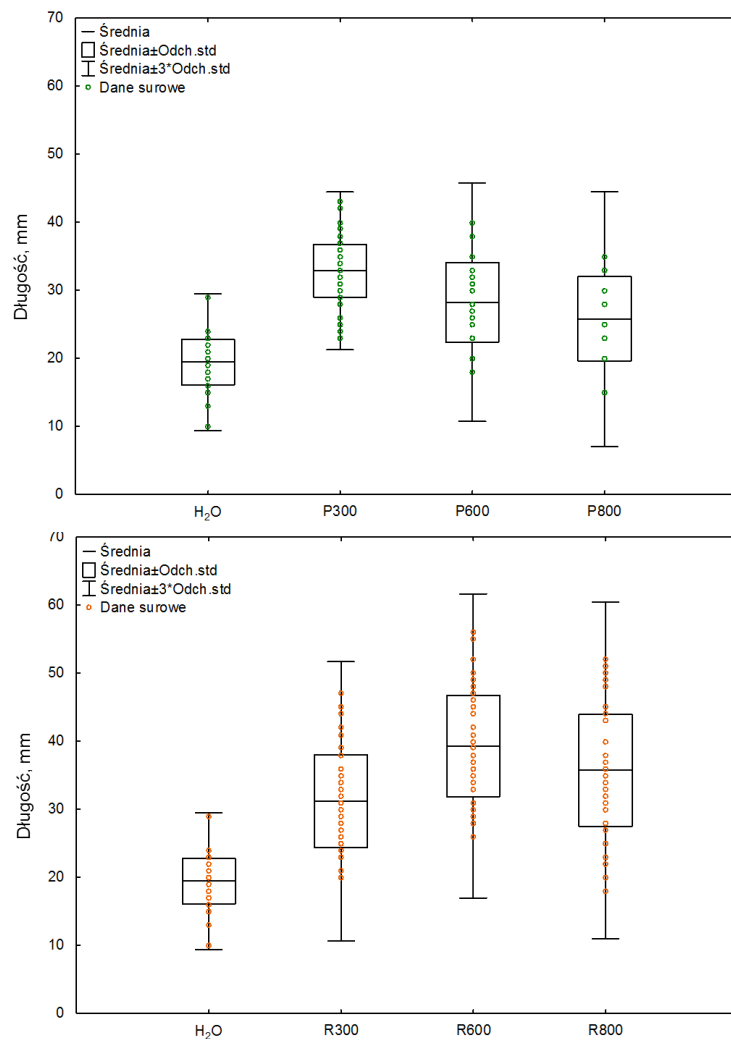
Biowęgłe do stymulacji kiełkowania nasion rzodkiewki zostały scharakteryzowane w punkcie 4.1.1. W Tabeli 25 przedstawiono statystykę pomiarów długości kiełków dla biowęgla P300, P600, P800, R300, R600 oraz R800 przy naważce 0,1 g. Dla badanej serii, w Tabeli 26 zestawiono zawartości chlorofilu oznaczone przy użyciu SPADu. Wyniki zilustrowano za pomocą wykresów ramka – wąsy na Rys. 35.

Tabela 25. Średnie długości kiełków rzodkiewki hodowanych na podłożu z biowęgla zielonych odpadów po uprawie pomidora (P300, P600, P800) oraz rogatka sztywnego (R300, R600, R800) w odniesieniu do próby kontrolnej (H₂O).

Nazwa próbki	N-ważnych	Średnia, mm	Odchylenie standardowe, mm	Minimum, mm	Maksimum, mm
H ₂ O	38	19	3	10	29
P300	79	33	4	23	43
P600	42	28	6	18	40
P800	25	26	6	15	35
R300	53	31	7	20	47
R600	58	39	7	26	56
R800	67	36	8	18	52

Tabela 26. Średnie zawartości chlorofilu oznaczone za pomocą SPADu kiełków rzodkiewki hodowanych na podłożu z biowęgla zielonych odpadów po uprawie pomidora (P300, P600, P800) oraz rogatka sztywnego (R300, R600, R800) w odniesieniu do próby kontrolnej (H₂O).

Nazwa próbki	N-ważnych	Średnia, -	Odchylenie standardowe, -	Minimum, -	Maksimum, -
H ₂ O	38	49,2	15,5	16,2	76,8
P300	79	54,8	8,8	34,9	76,3
P600	42	60,1	12,4	35,6	88,5
P800	25	59,8	10,1	42,2	80,1
R300	53	58,9	9,6	42,9	83,0
R600	58	56,5	8,5	42,0	78,0
R800	67	56,3	9,7	38,5	78,1



Rys. 35. Średnie długości oraz zawartości chlorofilu odczytanych za pomocą SPADu dla kiełków rzodkiewki hodowanych na podłożu z biowęgla z zielonych odpadów po uprawie pomidora (P300, P600, P800) oraz rogatka sztywnego (R300, R600, R800), w odniesieniu do próby kontrolnej (H₂O).

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że dodatek zaledwie 0,1 g biowęgla wpłynął na kiełkowanie rzodkiewki. Wykonując test statystyczny Shapiro-Wilka, mający na celu weryfikację normalności rozkładu danych stwierdzono, że zarówno długości kiełków jak i zawartości chlorofilu opisane były rozkładem normalnym ($p \geq 0,05$). Na tej podstawie jako miarę tendencji centralnej wybrano średnią. Zastosowanie biowęgla P300 spowodowało uzysk dokładnie 2 krotnie większej ilości zdrowych kiełków po zakończeniu hodowli w porównaniu z próbą kontrolną. Co więcej, średnia długość otrzymanych kiełków była około 1,7 razy większa w porównaniu z próbą kontrolną (19 ± 3 mm) i wynosiła 33 ± 4 mm. Dla wszystkich badanych serii zaobserwowano różnice statystycznie istotne pomiędzy próbą kontrolną a próbami nawożonymi biowęgłami (test Kruskala-Wallisa $p < 0,05$). Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, dla serii biowęgla z zielonych odpadów pomidora obserwowano zmniejszanie N-ważnych pomiarów, czyli zdrowych kiełków. Odwrotną zależność odnotowano w przypadku biowęgla z rogatka sztywnego. Świadczy to, że obecne w biowęgłach z zielonych odpadów pomidora związki wytworzone w czasie pirolizy mogą mieć działanie fitotoksyczne i wpływają na ograniczenie rozwoju roślin. Efekt taki mogą powodować szczególnie węglowodory aromatyczne [193]. Na podstawie pomiarów FT-IR (Rys. 14) stwierdzono drgania C-H od pierścieni aromatycznych w biowęgłach (P), których ilość rosła wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. Znacznie mniejsze intensywności tego piksu obserwowano dla biowęgla z rogatka sztywnego (Rys. 15). Należy jednak zaznaczyć, że obecność alkaliów w biowęgłach może również wpływać na zmniejszenie efektu fitotoksycznego na kiełkujące rośliny, co mogło mieć miejsce w przypadku nawożenia biowęgłami z rogatka sztywnego [130]. Zmniejszenie ilości N-ważnych pomiarów zaobserwowano dla biowęgla P800, dla którego uzyskano około 34 % mniej zdrowych kiełków w porównaniu z próbą kontrolną. Efekt fitotoksyczny mógł być spowodowany powstawaniem wolnych rodników, które tworzą się podczas pirolizy szczególnie od 500 do 750 °C [194]. Za ich powstawanie w procesie pirolizy odpowiadają lignina oraz celuloza obecne w biomasie [195], których sumarycznie było więcej w zielonych odpadach po uprawie pomidora (Rys. 10). Mogło to wpłynąć na zauważalne zmniejszenie ilości N-ważnych pomiarów w przypadku biowęgla z zielonych odpadów po uprawie pomidora (P600 oraz P800).

W przypadku zawartości chlorofilu, różnice statystycznie istotne w teście Kruskala-Wallisa uchwycono pomiędzy próbą kontrolną a seriami biowęgla z zielonych

odpadów pomidora P600 oraz P800, natomiast w serii biowęgla z rogatka, pomiędzy próbą kontrolną a R300. Na wystąpienie różnic statystycznie istotnych mogła wpłynąć większa zawartość siarki w biowęgłach (P) w porównaniu z biowęgłami (R), ze względu na korzystny wpływ tego pierwiastka na wytwarzanie chlorofilu [196]. W przypadku biowęgla R600 oraz R800 nie zaobserwowano podobnej zależności, prawdopodobnie ze względu na niskie zawartości siarki w surowcu.

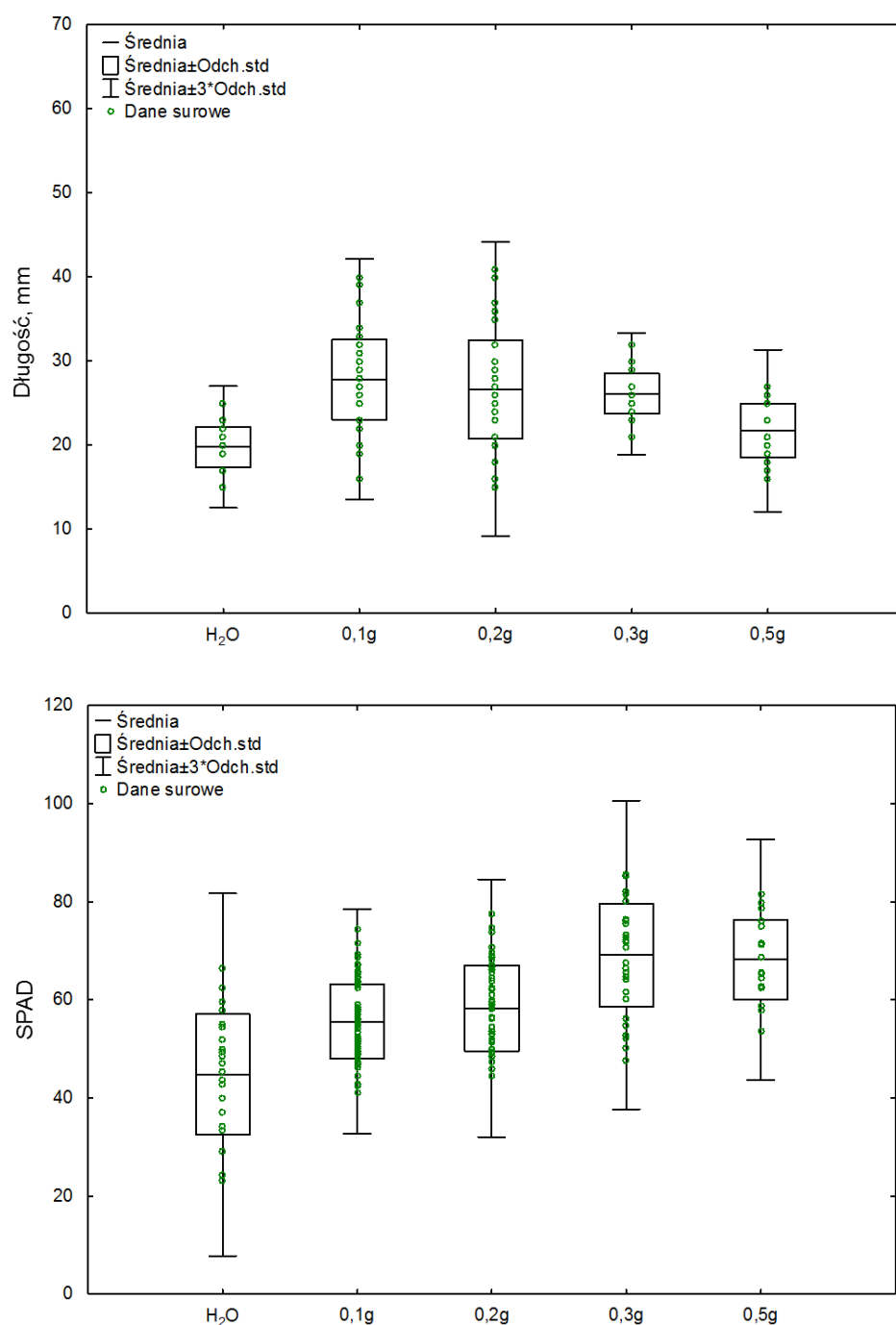
W celu określenia wpływu ilości użytego biowęgla, wybrano biowęgiel P300 w ilościach: 0,1; 0,2; 0,3 oraz 0,5 g. Otrzymane wyniki długości kielków przedstawiono w Tabeli 27, natomiast zawartości chlorofilu w Tabeli 28. Wyniki zilustrowano za pomocą wykresów ramka – wąsy na Rys. 35.

Tabela 27. Średnie długości kielków rzodkiewki hodowanych na podłożu z biowęgla P300 dla różnych naważek (0,1; 0,2; 0,3; 0,5g), w odniesieniu do próby kontrolnej (H₂O).

Nazwa próbki	N-ważnych	Średnia, mm	Odchylenie standardowe, mm	Minimum, mm	Maksimum, mm
H ₂ O	22	20	2	15	25
0,1g	68	28	5	16	40
0,2g	45	27	6	15	41
0,3g	33	26	2	21	32
0,5g	17	22	3	16	27

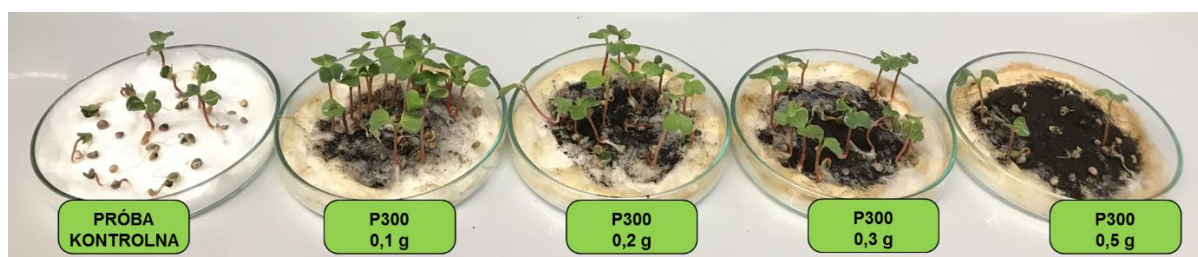
Tabela 28. Średnie zawartości chlorofilu oznaczone za pomocą SPADu kielków rzodkiewki hodowanych na podłożu z biowęgla P300 dla różnych naważek (0,1; 0,2; 0,3; 0,5g), w odniesieniu do próby kontrolnej (H₂O).

Nazwa próbki	N-ważnych	Średnia,	Odchylenie standardowe,	Minimum,	Maksimum,
H ₂ O	22	44,8	12,3	23,2	66,5
0,1g	68	55,6	7,6	41,1	74,4
0,2g	45	58,3	8,8	44,3	77,6
0,3g	33	69,2	10,5	47,6	85,6
0,5g	17	68,2	8,2	53,5	81,6



Rys. 36. Średnie długości oraz zawartości chlorofilu odczytanych za pomocą SPADu kielków rzodkiewki hodowanych na podłożu z biowęgla P300 dla różnych naważek (0,1; 0,2; 0,3 oraz 0,5g), w odniesieniu do próby kontrolnej (H₂O).

Wszystkie otrzymane wyniki opisane były rozkładem normalnym (test Shapiro-Wilka $p \geq 0,05$), dlatego też jako miarę tendencji centralnej wybrano średnią. Wraz ze zwiększaniem naważki biowęgla P300, obserwowano stopniowe zmniejszanie zdrowych kiełków, co mogło być spowodowane fitotoksycznym działaniem tego surowca. mogła na to wpłynąć zbyt duża zawartość substancji mineralnej. Jako optymalną ilość wskazano 0,1 g. Wykonując test Kruskala-Wallisa zidentyfikowano, że różnice statystycznie istotne w długości kiełków wystąpiły pomiędzy próbą kontrolną a ilościami biowęgla P300 równymi 0,1; 0,2 oraz 0,3 g. Przy ilości 0,5 g różnice nie były statystycznie istotne, a przy ilości 0,5 g otrzymano najmniej N-ważnych pomiarów spośród wszystkich serii. Stosowanie biowęgla P300 w ilościach 0,1; 0,2 oraz 0,3 g wpłynęło na zwiększenie długości kiełków od 30 do 40 % względem próby kontrolnej. Zawartości chlorofilu dla wszystkich badanych naważek okazały się różnić statystycznie z próbą kontrolną, zatem zwiększenie naważki biowęgla wpłynęło na zwiększenie jego ilości w roślinach. Mogło być to związane z ilością wprowadzonej siarki wraz z substancją mineralną, która wpłynęła na zwiększenie ilości chlorofilu. Na Rys. 37 zaprezentowano losowo wybrane szalki z hodowli kiełków na podłożu P300 o różnych naważkach biowęgla. W zauważalny sposób dochodzi do stopniowego zmniejszania się ilości kiełków wraz ze wzrostem ilości użytego biowęgla. Liście kiełków hodowanych na podłożu w ilości 0,1 g, były wizualnie jędrniejsze oraz większe niż w pozostałych próbach. Świadczy to o zastosowaniu optymalnej ilości biowęgla w porównaniu z pozostałymi seriami. Nie udało się jednak wyznaczyć najmniejszej, korzystnej ilości biowęgla P300, która w statystycznie istotny sposób wpłynęłaby na zwiększenie ilość, długości oraz zawartości chlorofilu. Uzyskane wyniki sugerują jednak, że biowęgiel P300 w ilości 0,1 g na 5 g podłoża stanowił optymalną dawkę, pozwalającą stymulować rozwój kiełków rzodkiewki.



Rys. 37. Losowo wybrane szalki z pomiarów wpływu ilości biowęgla P300 na kiełkowanie nasion rzodkiewki w siódmym dniu eksperymentu. (Zdjęcie własne).

5. Podsumowanie i wnioski

- Procesy toryfikacji oraz pirolizy są prostą techniką, za pomocą których wytwarzane są materiały charakteryzujące się zwiększoną zawartością pierwiastka C, niskim stosunkiem atomowym O/C oraz obniżoną zawartością części lotnych w porównaniu z surowcem.
- Źródłami biomasy były: (i) biomasa odpadowa: zielone odpady po uprawie pomidora (P), wyłoki z nasion ostropestu plamistego (OP), trociny drewna olszy czarnej (OCD); (ii) biomasa szybkorosnąca: miskant olbrzymi (Mi); (iii) powodująca eutrofizację akwenów biomasa wodna: alga słodkowodna *Cladophora glomerata* (A) oraz rogatek sztywny (R); oraz (iv) biomasa zdrewniała: kwiaty olszy czarnej (OCK), stanowiące odpad podczas przetwarzania drewna.
- Do adsorpcji jonów Cr(III) wykorzystano biowęgle o wysokiej zawartości substancji mineralnej: (A), (P) oraz (R). Mechanizm procesu opierał się w dużej mierze na adsorpcji za pomocą tlenowych grup funkcyjnych, w szczególności karboksylowych oraz hydroksylowych, jak również interakcji z pierścieniem aromatycznym. Ze względu na wysokie pH_{pzc} biowęgli z serii (A) oraz (P), adsorpcja jonów Cr(III) z roztworów opierała ponadto na mechanizmie wytrącania na powierzchni biowęgli w postaci Cr(OH)₃, stąd też dla serii (A) oraz (P) zaobserwowano najwyższe pojemności sorpcyjne (q_t) rzędu 163 mg·g⁻¹. Dla wszystkich badanych biowęgli zaobserwowano również wzrost wartości pojemności sorpcyjnej wraz z narostem temperatury wytwarzania biowęgli.
- Do wytwarzania węgla aktywnych wykorzystano biowęgle o niskiej zawartości substancji mineralnej: (Mi), (OCD) oraz (OP). Badano wpływ temperatury karbonizacji (400, 500, 600 oraz 800 °C) na rozwinięcie powierzchni właściwej (S_{BET}) węgla aktywowanych za pomocą KOH przy stosunku KOH:biowęgiel 3:1 w temperaturze 800 °C przez 1 godzinę. W pracy wykazano, że temperatura karbonizacji poprzedzająca aktywację miała kluczowy wpływ na rozwinięcie (S_{BET}), osiągając najwyższe wartości dla karbonizacji w 500 °C (OP oraz Mi) oraz 600 °C (OCD). Było to bezpośrednio związane ze składem chemicznym biomasy wyjściowej (zawartościami celulozy, hemicelulozy oraz ligniny), gdzie korzystny wpływ na rozwinięcie (S_{BET}) miała wysoka zawartość hemicelulozy. W przypadku węgla aktywnych z serii (OP) dodatkowy wpływ na osiągnięcie

najwyższej powierzchni spośród badanych węgli aktywnych ($3107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mogła mieć obecność substancji mineralnej, która stanowiła dodatkowy czynnik aktywujący.

- Wytworzone węgle aktywne badano jako potencjalne adsorbenty izoproturonu (IPU) z roztworów wodnych, ze względu na toksyczne działanie pochodnych herbicydu na organizmy wodne. Wszystkie węgle charakteryzowały się wysokimi pojemnościami sorpcyjnymi (q_t), co było związane zarówno z wysokimi (S_{BET}) jak i dystrybucją porów, która sprzyjała adsorpcji IPU (w szczególności porów o średnicy około 2 krotnie większej niż drugi największy wymiar adsorbentu). Po zaledwie 30 minutach prowadzenia procesu adsorpcji, możliwe było zmniejszenie początkowego stężenia IPU o połowę, natomiast czas potrzebny na osiągnięcie stanu równowagi wynosił około 10–12 godzin.
- Biowęgla do celów energetycznych: (Mi), (OCD) oraz (OCK), charakteryzowały się wysokimi zawartościami pierwiastka C oraz niską zawartością substancji mineralnej. Uzyskane dla nich wartości ciepła spalania (Q_s) były porównywalne z węglami brunatnymi oraz niskouwęglonymi węglami kamiennymi. W szczególności biowęgla z miskańta olbrzymiego, pozwoliły uzyskać wysokie (Q_s) rzędu 30 MJ kg^{-1} . Jako optymalne warunki biowęgla wytwarzania wskazano temperaturę około $400\text{--}500^\circ\text{C}$, ze względu na korzystne wskaźniki zagęszczenia energetycznego (EDR) oraz wysokie wartości Q_s . Biowęgla z olszy czarnej, zarówno drewna (OCD), jak i kwiatów (OCK) charakteryzowały się zbliżonymi wartościami Q_s – około 27 MJ kg^{-1} , dzięki czemu można je potencjalnie wykorzystać jako stałe, bezdymne biopaliwa lub jako mieszanki do współspalania z węglem.
- Biowęgla o wysokiej zawartości substancji mineralnej: (P) oraz (R), wykorzystano jako stymulatory kiełkowania nasion rzodkiewki. Okazało się, że nawożenie biowęgłem P300, pozwoliło uzyskać najwięcej zdrowych kiełków (79 %). Wskazano ponadto możliwe działanie fitotoksyczne biowęgla otrzymanych w wyższych temperaturach dla serii (P), w przeciwieństwie do biowęgla z serii (R).

Ze względu na pochodzenie, wykorzystana w badaniach biomasa charakteryzowała się: różną dystrybucją składników budulcowych (celuloza, hemiceluloza, lignina); różną zawartością substancji mineralnej oraz części lotnych; różną dystrybucją pierwiastków elementarnych: C, H, N, S. Biorąc pod uwagę charakterystykę surowców można oszacować kierunki zagospodarowania biowęgla. Biowęgle są wysoce efektywnymi adsorbentami jonów metali ciężkich z roztworów wodnych, dzięki obecności tlenowych grup funkcyjnych. Mechanizmy ich adsorpcji są jednak złożone i wiele czynników może być zaangażowanych m.in. obecność substancji mineralnej lub oddziaływanie z pierścieniem aromatycznym. Biowęgle stanowią ekonomiczną alternatywę dla węgla aktywnych. Ze względu na wysokie powierzchnie właściwe oraz rozwiniętą strukturę porowatą, węgle aktywne nadal jednak są powszechnie stosowanymi adsorbentami, szczególnie zanieczyszczeń organicznych. Przemawiają za tym wysoka efektywność oraz krótki czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi adsorpcji – desorpcji.

Biowęgle to przede wszystkim materiały o wysokich wartościach ciepła spalania, które z powodzeniem mogą być stosowane jako samodzielne paliwa stałe lub mieszanki do współspalania z węglem. Ich właściwości energetyczne są często porównywalne z węglami brunatnymi a nawet węglami kamiennymi. Mogą one zatem stanowić atrakcyjne źródło energii o tak zwanym krótkim cyklu węglowym.

Biowęgle oraz obecna w nich substancja mineralna mogą wywierać także korzystny wpływ na stymulację kiełkowania roślin. Zapewniając nasionom dostęp do mikro i makroskładników mogą zwiększać produkcję roślin, wpływać na ich wydłużenie oraz zwiększenie ilości chlorofilu. Efekt ten nie jest jednak oczywisty, dlatego też przez prowadzenie testów szalkowych oraz wazonowych można dobrać rodzaj oraz ilość biowęgla, który nie będzie wywierał fitotoksycznego działania na rośliny.

6. Literatura

- [1] J.J. Chew, V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment - Torrefaction fundamentals and technology, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4212–4222. doi:10.1016/j.rser.2011.09.017.
- [2] P. Weerachanchai, S.S.J. Leong, M.W. Chang, C.B. Ching, J.M. Lee, Improvement of biomass properties by pretreatment with ionic liquids for bioconversion process, *Bioresour. Technol.* 111 (2012) 453–459. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.023.
- [3] L. Zhang, C. (Charles) Xu, P. Champagne, Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 969–982. doi:10.1016/j.enconman.2009.11.038.
- [4] R.P. Datar, R.M. Shenkman, B.G. Cateni, R.L. Huhnke, R.S. Lewis, Fermentation of biomass-generated producer gas to ethanol, *Biotechnol. Bioeng.* 86 (2004) 587–594. doi:10.1002/bit.20071.
- [5] E.C. Achinivu, R.M. Howard, G. Li, H. Gracz, W.A. Henderson, Lignin extraction from biomass with protic ionic liquids, *Green Chem.* 16 (2014) 1114–1119. doi:10.1039/c3gc42306a.
- [6] H. Yu, Z. Zhang, Z. Li, D. Chen, Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification, *Fuel*. 118 (2014) 250–256. doi:10.1016/j.fuel.2013.10.080.
- [7] S. Wang, Z. Luo, Pyrolysis of biomass, 2017. doi:10.1201/b18314-17.
- [8] E. Ten, W. Vermerris, Functionalized polymers from lignocellulosic biomass: State of the art, *Polymers (Basel)*. 5 (2013) 600–642. doi:10.3390/polym5020600.
- [9] V.B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D.B. Levin, Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnol. Adv.* 29 (2011) 675–685. doi:10.1016/j.biotechadv.2011.05.005.
- [10] Z.N. Azwa, B.F. Yousif, A.C. Manalo, W. Karunasena, A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres, *Mater. Des.* 47 (2013) 424–442. doi:10.1016/j.matdes.2012.11.025.
- [11] L. Laureano-Perez, F. Teymouri, H. Alizadeh, B.E. Dale, Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass: Characterization of pretreated corn stover, in: *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, 2005: pp. 1081–1099. doi:10.1385/ABAB:124:1-3:1081.
- [12] H.M. Akil, M.F. Omar, A.A.M. Mazuki, S. Safiee, Z.A.M. Ishak, A. Abu Bakar, Kenaf fiber reinforced composites: A review, *Mater. Des.* 32 (2011) 4107–4121. doi:10.1016/j.matdes.2011.04.008.

- [13] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 343–364. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [14] B.C. Saha, Hemicellulose bioconversion, in: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2003: pp. 279–291. doi:10.1007/s10295-003-0049-x.
- [15] A. Limayem, S.C. Ricke, Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 449–467. doi:10.1016/j.pecs.2012.03.002.
- [16] F. Peng, P. Peng, F. Xu, R.C. Sun, Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses, *Biotechnol. Adv.* 30 (2012) 879–903. doi:10.1016/j.biotechadv.2012.01.018.
- [17] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 62 (2017) 33–86. doi:10.1016/j.pecs.2017.05.004.
- [18] P. Bajpai, Structure of Lignocellulosic Biomass, in: 2016: pp. 7–12. doi:10.1007/978-981-10-0687-6_2.
- [19] Y. Pu, D. Zhang, P.M. Singh, A.J. Ragauskas, The new forestry biofuels sector, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 2 (2008) 58–73. doi:10.1002/bbb.48.
- [20] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G.W. Huber, T. Zhang, Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels, *Chem. Rev.* 115 (2015) 11559–11624. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00155.
- [21] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel.* 74 (1995) 1812–1822. doi:10.1016/0016-2361(95)80013-8.
- [22] I. Energetyki, Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych, *Rynek-Energii-Elektrycznej.Cire.Pl.* (2004). http://www.rynek-energii-elektrycznej.cire.pl/pliki/2/energetyka_pub.pdf.
- [23] J. Wannapeera, N. Worasuwannarak, Upgrading of woody biomass by torrefaction under pressure, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 96 (2012) 173–180. doi:10.1016/j.jaap.2012.04.002.
- [24] P.C. a Bergman, a R. Boersma, R.W.R. Zwart, J.H. a Kiel, Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations, *Energy Res. Cent. Netherlands ECN ECNC05013.* (2005) 71. doi:ECN-C--05-013.
- [25] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel.* 86 (2007) 1781–1788. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [26] W.H. Chen, P.C. Kuo, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy.* 36 (2011) 803–811. doi:10.1016/j.energy.2010.12.036.

- [27] W.H. Chen, S.W. Du, C.H. Tsai, Z.Y. Wang, Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces, *Bioresour. Technol.* 111 (2012) 433–438. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.163.
- [28] B. Arias, C. Pevida, J. Feroso, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 169–175. doi:10.1016/j.fuproc.2007.09.002.
- [29] T.G. Bridgeman, J.M. Jones, I. Shield, P.T. Williams, Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, *Fuel*. 87 (2008) 844–856. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.041.
- [30] J.H. Peng, H.T. Bi, C.J. Lim, S. Sokhansanj, Study on density, hardness, and moisture uptake of torrefied wood pellets, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 967–974. doi:10.1021/ef301928q.
- [31] C. Wang, J. Peng, H. Li, X.T. Bi, R. Legros, C.J. Lim, S. Sokhansanj, Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets, *Bioresour. Technol.* 127 (2013) 318–325. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.092.
- [32] C.M.S. da Silva, A. de C.O. Carneiro, B.R. Vital, C.G. Figueiró, L. de F. Fialho, M.A. de Magalhães, A.G. Carvalho, W.L. Cândido, Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 2426–2432. doi:10.1016/j.rser.2017.08.095.
- [33] A. Demirbaş, G. Arin, An overview of biomass pyrolysis, *Energy Sources*. 24 (2002) 471–482. doi:10.1080/00908310252889979.
- [34] S.P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, R. Bol, A review of biochar and its use and function in soil, in: *Adv. Agron.*, 2010: pp. 47–82. doi:10.1016/S0065-2113(10)05002-9.
- [35] F. Karaosmanoglu, E. Tetik, E. Göllü, Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapeseed plant, *Fuel Process. Technol.* 59 (1999) 1–12. doi:10.1016/S0378-3820(99)00004-1.
- [36] E.W. Bruun, P. Ambus, H. Egsgaard, H. Hauggaard-Nielsen, Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics, *Soil Biol. Biochem.* 46 (2012) 73–79. doi:10.1016/j.soilbio.2011.11.019.
- [37] J. Lehmann, S. Joseph, Biochar for environmental management: Science and technology, in: *Biochar Environ. Manag. Sci. Technol.*, 2012: pp. 1–416. doi:10.4324/9781849770552.
- [38] T. Zhang, W.P. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R.C. Brown, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chem. Eng. J.* 105 (2004) 53–59. doi:10.1016/j.cej.2004.06.011.
- [39] E.W. Bruun, H. Hauggaard-Nielsen, N. Ibrahim, H. Egsgaard, P. Ambus, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil, *Biomass and*

- Bioenergy. 35 (2011) 1182–1189. doi:10.1016/j.biombioe.2010.12.008.
- [40] I.P. Boukis, P. Grammelis, S. Bezergianni, A. V. Bridgwater, CFB air-blown flash pyrolysis. Part I: Engineering design and cold model performance, *Fuel*. 86 (2007) 1372–1386. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.002.
 - [41] P.A. Horne, P.T. Williams, Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass, *Fuel*. 75 (1996) 1051–1059. doi:10.1016/0016-2361(96)00081-6.
 - [42] Y.C. Lin, J. Cho, G.A. Tompsett, P.R. Westmoreland, G.W. Huber, Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20097–20107. doi:10.1021/jp906702p.
 - [43] J.L. Banyasz, S. Li, J.L. Lyons-Hart, K.H. Shafer, Cellulose pyrolysis: The kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 57 (2001) 223–248. doi:10.1016/S0165-2370(00)00135-2.
 - [44] D.K. Shen, S. Gu, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6496–6504. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.095.
 - [45] R. Alén, E. Kuoppala, P. Oesch, Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 36 (1996) 137–148. doi:10.1016/0165-2370(96)00932-1.
 - [46] F.X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 594–608. doi:10.1016/j.rser.2014.06.013.
 - [47] S.S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf, Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies, *Energy*. 36 (2011) 2328–2342. doi:10.1016/j.energy.2011.03.013.
 - [48] S. Román, J.M.V. Nabais, C. Laginhas, B. Ledesma, J.F. González, Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuel Process. Technol.* 103 (2012) 78–83. doi:10.1016/j.fuproc.2011.11.009.
 - [49] A. Funke, F. Ziegler, Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 4 (2010) 160–177. doi:10.1002/bbb.198.
 - [50] E. Erdogan, B. Atila, J. Mumme, M.T. Reza, A. Toptas, M. Elibol, J. Yanik, Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor, *Bioresour. Technol.* 196 (2015) 35–42. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.115.
 - [51] M. Mäkelä, V. Benavente, A. Fullana, Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties, *Appl. Energy*. (2015). doi:10.1016/j.apenergy.2015.06.022.

- [52] D.C. Hietala, J.L. Faeth, P.E. Savage, A quantitative kinetic model for the fast and isothermal hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp., *Bioresour. Technol.* 214 (2016) 102–111. doi:10.1016/j.biortech.2016.04.067.
- [53] F. Behrendt, Y. Neubauer, M. Oevermann, B. Wilmes, N. Zobel, Direct liquefaction of biomass, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 667–677. doi:10.1002/ceat.200800077.
- [54] T.M. Brown, P. Duan, P.E. Savage, Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp., in: *Energy and Fuels*, 2010: pp. 3639–3646. doi:10.1021/ef100203u.
- [55] S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production and upgrading research: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4406–4414. doi:10.1016/j.rser.2012.04.028.
- [56] A.R.K. Gollakota, N. Kishore, S. Gu, A review on hydrothermal liquefaction of biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2018). doi:10.1016/j.rser.2017.05.178.
- [57] B. Maddi, E. Panisko, T. Wietsma, T. Lemmon, M. Swita, K. Albrecht, D. Howe, Quantitative characterization of the aqueous fraction from hydrothermal liquefaction of algae, *Biomass and Bioenergy*. 93 (2016) 122–130. doi:10.1016/j.biombioe.2016.07.010.
- [58] B.M. Kabyemela, M. Takigawa, T. Adschiri, R.M. Malaluan, K. Arai, Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 357–361. doi:10.1021/ie9704408.
- [59] M. Puig-Arnabat, J.C. Bruno, A. Coronas, Review and analysis of biomass gasification models, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 2841–2851. doi:10.1016/j.rser.2010.07.030.
- [60] G. Duman, M.A. Uddin, J. Yanik, The effect of char properties on gasification reactivity, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 75–81. doi:10.1016/j.fuproc.2013.08.006.
- [61] P. McKendry, Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 55–63. doi:10.1016/S0960-8524(01)00120-1.
- [62] T. Yoshioka, S. Hirata, Y. Matsumura, K. Sakanishi, Woody biomass resources and conversion in Japan: The current situation and projections to 2010 and 2050, *Biomass and Bioenergy*. 29 (2005) 336–346. doi:10.1016/j.biombioe.2004.06.016.
- [63] S. Fournel, J.H. Palacios, R. Morissette, J. Villeneuve, S. Godbout, M. Heitz, P. Savoie, Influence of biomass properties on technical and environmental performance of a multi-fuel boiler during on-farm combustion of energy crops, *Appl. Energy*. 141 (2015) 247–259. doi:10.1016/j.apenergy.2014.12.022.
- [64] T. Nussbaumer, Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction, *Energy and Fuels*.

- 17 (2003) 1510–1521. doi:10.1021/ef030031q.
- [65] L.J.R. Nunes, J.C.O. Matias, J.P.S. Catalão, Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 235–242. doi:10.1016/j.rser.2015.08.053.
 - [66] L.J.R. Nunes, J.C.O. Matias, J.P.S. Catalão, Biomass in the generation of electricity in Portugal: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 373–378. doi:10.1016/j.rser.2016.12.067.
 - [67] C. Telmo, J. Lousada, Heating values of wood pellets from different species, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 2634–2639. doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.043.
 - [68] J.S. Cha, S.H. Park, S.C. Jung, C. Ryu, J.K. Jeon, M.C. Shin, Y.K. Park, Production and utilization of biochar: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 40 (2016) 1–15. doi:10.1016/j.jiec.2016.06.002.
 - [69] J.H. Duffus, “heavy metals” - A meaningless term? (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 793–807. doi:10.1351/pac200274050793.
 - [70] L. Järup, Hazards of heavy metal contamination, *Br. Med. Bull.* 68 (2003) 167–182. doi:10.1093/bmb/ldg032.
 - [71] H. Wang, M. Zhang, Q. Lv, Removal efficiency and mechanism of Cr(VI) from aqueous solution by maize straw biochars derived at different pyrolysis temperatures, *Water (Switzerland)*. 11 (2019). doi:10.3390/w11040781.
 - [72] J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 263–283. doi:10.1016/S0269-7491(99)00168-2.
 - [73] I. Polowczyk, P. Cyganowski, E. Lorenc-Grabowska, R. Sawicki, A. Bastrzyk, A method of thermal and chemical activation of waste bleaching earth for preparation of a low-cost carbon-mineral adsorbent for chromium(VI) removal, *Sep. Sci. Technol.* 53 (2018) 1142–1155. doi:10.1080/01496395.2017.1310236.
 - [74] S. Ba, A. Alagui, M. Hajjaji, Retention and release of hexavalent and trivalent chromium by chitosan, olive stone activated carbon, and their blend, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 19585–19604. doi:10.1007/s11356-018-2196-7.
 - [75] D. Lakherwal, Adsorption of Heavy Metals: A Review, 2014. <http://www.ripublication.com/ijerd.htm> (accessed April 27, 2020).
 - [76] D. Mohan, C.U. Pittman, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 762–811. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.060.
 - [77] A.J. Paine, Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000, *Hum. Exp. Toxicol.* 20 (2001) 439–451. doi:10.1191/096032701682693062.

- [78] F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra, Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 281 (2015) 47–55. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.07.072.
- [79] S. Fendorf, B.W. Wielinga, C.M. Hansel, Chromium transformations in natural environments: The role of biological and abiological processes in chromium(vi) reduction, *Int. Geol. Rev.* (2000). doi:10.1080/00206810009465107.
- [80] J.M. Chen, O.J. Hao, Biological Removal of Aqueous Hexavalent Chromium, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69 (1997) 70–76. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199705)69:1<70::AID-JCTB665>3.0.CO;2-4.
- [81] S.K. Sharma, B. Petrusevski, G. Amy, Chromium removal from water: A review, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA.* 57 (2008) 541–553. doi:10.2166/aqua.2008.080.
- [82] J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa, Poland, 1979.
- [83] H. Li, X. Dong, E.B. da Silva, L.M. de Oliveira, Y. Chen, L.Q. Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere.* 178 (2017) 466–478. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.072.
- [84] W. Zhang, S. Mao, H. Chen, L. Huang, R. Qiu, Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions, *Bioresour. Technol.* 147 (2013) 545–552. doi:10.1016/j.biortech.2013.08.082.
- [85] L. Zhou, Y. Liu, S. Liu, Y. Yin, G. Zeng, X. Tan, X. Hu, X. Hu, L. Jiang, Y. Ding, S. Liu, X. Huang, Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures, *Bioresour. Technol.* 218 (2016) 351–359. doi:10.1016/j.biortech.2016.06.102.
- [86] C. Wang, L. Gu, X. Liu, X. Zhang, L. Cao, X. Hu, Sorption behavior of Cr(VI) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 111 (2016) 78–84. doi:10.1016/j.ibiod.2016.04.029.
- [87] T. Chen, Z. Zhou, S. Xu, H. Wang, W. Lu, Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge, *Bioresour. Technol.* 190 (2015) 388–394. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.115.
- [88] E. Agrafioti, D. Kalderis, E. Diamadopoulos, Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge, *J. Environ. Manage.* 133 (2014) 309–314. doi:10.1016/j.jenvman.2013.12.007.
- [89] Z.H. Yang, S. Xiong, B. Wang, Q. Li, W.C. Yang, Cr(III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar, *J. Cent. South Univ.* 20 (2013) 1319–1325. doi:10.1007/s11771-013-1618-4.
- [90] K. Godlewska, K. Marycz, I. Michalak, Freshwater green macroalgae as a biosorbent of Cr(III) ions, *Open Chem.* 16 (2018) 689–701. doi:10.1515/chem-2018-0075.

- [91] J. Pan, J. Jiang, R. Xu, Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars, *J. Environ. Sci. (China)*. 25 (2013) 1957–1965. doi:10.1016/S1001-0742(12)60305-2.
- [92] R. Wnetrzak, J.J. Leahy, K.W. Chojnacka, A. Saeid, E. Novotny, L.S. Jensen, W. Kwapinski, Influence of pig manure biochar mineral content on Cr(III) sorption capacity, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 569–578. doi:10.1002/jctb.4159.
- [93] L. Frolova, M. Kharytonov, Synthesis of Magnetic Biochar for Efficient Removal of Cr(III) Cations from the Aqueous Medium, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019 (2019). doi:10.1155/2019/2187132.
- [94] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Mesoporous high-surface-area activated carbon, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 267–275. doi:10.1016/S1387-1811(00)00355-3.
- [95] P. Nowicki, R. Pietrzak, Węgle aktywne wzbogacone w azot - otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowanie, *Adsorbenty i Katal. Wybrane Technol. a Środowisko*. (2012) 129–144.
- [96] R. Azargohar, A.K. Dalai, Biochar as a precursor of activated carbon, in: *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2006; pp. 762–773. doi:10.1385/ABAB:131:1:762.
- [97] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Activation Processes (Thermal or Physical), in: *Act. Carbon*, 2006; pp. 243–321. doi:10.1016/b978-008044463-5/50019-4.
- [98] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon N. Y.* 30 (1992) 1111–1118. doi:10.1016/0008-6223(92)90143-K.
- [99] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 1393–1414. doi:10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [100] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Activation Processes (Chemical), in: *Act. Carbon*, 2006; pp. 322–365. doi:10.1016/b978-008044463-5/50020-0.
- [101] M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 267–275. doi:10.1016/S0008-6223(02)00279-8.
- [102] Z. Li, X. Gao, L. Wu, K. Wang, N. Kobayashi, Preparation of activated carbons from poplar wood by chemical activation with KOH, *J. Porous Mater.* 24 (2017) 193–202. doi:10.1007/s10934-016-0252-6.
- [103] H. Demiral, I. Demiral, F. Tümsük, B. Karabacakoglu, Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation, in: *Surf. Interface Anal.*, 2008; pp. 616–619. doi:10.1002/sia.2631.
- [104] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, Adsorption of heavy metal ions

- from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1518–1521. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.005.
- [105] N.K. Amin, Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *Desalination*. 223 (2008) 152–161. doi:10.1016/j.desal.2007.01.203.
- [106] J.D. Méndez-Díaz, G. Prados-Joya, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, N.A. Medellín-Castillo, Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 481–490. doi:10.1016/j.jcis.2010.01.089.
- [107] E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, M.A. Diez, Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons, *Fuel*. 114 (2013) 235–243. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.056.
- [108] O.A. Ioannidou, A.A. Zabaniotou, G.G. Stavropoulos, M.A. Islam, T.A. Albanis, Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption, *Chemosphere*. 80 (2010) 1328–1336. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.06.044.
- [109] S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao, Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 1–12. doi:10.1016/0008-6223(95)00128-X.
- [110] R. Sitthikhankaew, S. Predapitakkun, R. Kiattikomol, S. Pumhiran, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline impregnated activated carbons for hot fuel gas purification, in: *Energy Procedia*, 2011: pp. 15–24. doi:10.1016/j.egypro.2011.09.003.
- [111] M.E. Taverna, C.A. Busatto, M.R. Lescano, V.V. Nicolau, C.S. Zalazar, G.R. Meira, D.A. Estenoz, Microparticles based on ionic and organosolv lignins for the controlled release of atrazine, *J. Hazard. Mater.* 359 (2018) 139–147. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.07.010.
- [112] Y.F. Bi, S.S. Miao, Y.C. Lu, C. Bin Qiu, Y. Zhou, H. Yang, Phytotoxicity, bioaccumulation and degradation of isoproturon in green algae, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 242–249. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.021.
- [113] A. Ahmad, M. Shahid, S. Khalid, H. Zaffar, T. Naqvi, A. Pervez, M. Bilal, M.A. Ali, G. Abbas, W. Nasim, Residues of endosulfan in cotton growing area of Vehari, Pakistan: an assessment of knowledge and awareness of pesticide use and health risks, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 20079–20091. doi:10.1007/s11356-018-3169-6.
- [114] X. Chen, Z. Meng, Y. Zhang, H. Gu, Y. Ren, C. Lu, Degradation kinetics and pathways of spirotetramat in different parts of spinach plant and in the soil, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2016). doi:10.1007/s11356-016-6665-6.
- [115] L. London, M.A. Dalvie, A. Nowicki, E. Cairncross, Approaches for regulating water in South Africa for the presence of pesticides, *Water SA*. 31 (2005) 53–59. doi:10.4314/wsa.v31i1.5121.

- [116] C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus, P. Spanoghe, Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 33 (2015) 457–485. doi:10.1260/0263-6174.33.5.457.
- [117] L. Clausen, I. Fabricius, L. Madsen, Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and alpha-alumina., *J. Environ. Qual.* 30 (1999) 846–57. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11401273>.
- [118] B. Sarkar, N. Venkateswralu, R.N. Rao, C. Bhattacharjee, V. Kale, Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach, *Desalination.* 212 (2007) 129–140. doi:10.1016/j.desal.2006.09.021.
- [119] S.A. Torrellas, A.R. Rodriguez, G.O. Escudero, J.M.G. Martin, J.G. Rodriguez, Comparative evaluation of adsorption kinetics of diclofenac and isoproturon by activated carbon, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* (2015). doi:10.1080/10934529.2015.1055149.
- [120] J.L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. García, Removal of atenolol and isoproturon in aqueous solutions by adsorption in a fixed-bed column, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2012). doi:10.1021/ie300334q.
- [121] International Energy Agency, *Electricity Information: Overview*, Paris: IEA, 2018.
- [122] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, H.A.S. Aljaafari, Promising evolution of biofuel generations. Subject review, *Renew. Energy Focus.* 28 (2019) 127–139. doi:10.1016/j.ref.2018.12.006.
- [123] M. Wilk, A. Magdziarz, Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*, *Energy.* 140 (2017) 1292–1304. doi:10.1016/j.energy.2017.03.031.
- [124] M. Wilk, A. Magdziarz, I. Kalembe, P. Gara, Carbonisation of wood residue into charcoal during low temperature process, *Renew. Energy.* 85 (2016) 507–513. doi:10.1016/j.renene.2015.06.072.
- [125] H.P. Schmidt, C. Kammann, C. Niggli, M.W.H. Evangelou, K.A. Mackie, S. Abiven, Biochar and biochar-compost as soil amendments to a vineyard soil: Influences on plant growth, nutrient uptake, plant health and grape quality, *Agric. Ecosyst. Environ.* 191 (2014) 117–123. doi:10.1016/j.agee.2014.04.001.
- [126] M. Yamato, Y. Okimori, I.F. Wibowo, S. Anshori, M. Ogawa, Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia, *Soil Sci. Plant Nutr.* 52 (2006) 489–495. doi:10.1111/j.1747-0765.2006.00065.x.
- [127] N. Rogovska, D. Laird, R.M. Cruse, S. Trabue, E. Heaton, Germination Tests for Assessing Biochar Quality, *J. Environ. Qual.* 41 (2012) 1014–1022. doi:10.2134/jeq2011.0103.
- [128] I. Bargmann, M.C. Rillig, W. Buss, A. Kruse, M. Kuecke, Hydrochar and biochar

- effects on germination of spring barley, *J. Agron. Crop Sci.* 199 (2013) 360–373. doi:10.1111/jac.12024.
- [129] Z.M. Solaiman, D. V. Murphy, L.K. Abbott, Biochars influence seed germination and early growth of seedlings, *Plant Soil.* 353 (2012) 273–287. doi:10.1007/s11104-011-1031-4.
- [130] J.M. Novak, W.J. Busscher, D.L. Laird, M. Ahmedna, D.W. Watts, M.A.S. Niandou, Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil, *Soil Sci.* 174 (2009) 105–112. doi:10.1097/SS.0b013e3181981d9a.
- [131] S.N. Higgins, S.Y. Malkin, E. Todd Howell, S.J. Guildford, L. Campbell, V. Hiriart-Baer, R.E. Hecky, An ecological review of *Cladophora glomerata* (Chlorophyta) in the Laurentian Great Lakes, *J. Phycol.* 44 (2008) 839–854. doi:10.1111/j.1529-8817.2008.00538.x.
- [132] K.S. Choo, P. Snoeijs, M. Pedersén, Oxidative stress tolerance in the filamentous green algae *Cladophora glomerata* and *Enteromorpha ahlneriana*, *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 298 (2004) 111–123. doi:10.1016/j.jembe.2003.08.007.
- [133] M. Pikosz, B. Messyasz, M. Gąbka, Functional structure of algal mat (*Cladophora glomerata*) in a freshwater in western Poland, *Ecol. Indic.* 74 (2017) 1–9. doi:10.1016/j.ecolind.2016.09.041.
- [134] W. Huisman, P. Venturi, J. Molenaar, Costs of supply chains of *Miscanthus giganteus*, *Ind. Crops Prod.* 6 (1997) 353–366. doi:10.1016/S0926-6690(97)00026-5.
- [135] S. Collura, B. Azambre, G. Fiqueneisel, T. Zimny, J.V. Weber, *Miscanthus* × *Giganteus* straw and pellets as sustainable fuels: Combustion and emission tests, *Environ. Chem. Lett.* 4 (2006) 75–78. doi:10.1007/s10311-006-0036-3.
- [136] J. Kolowca, Analiza geometrii żdźbła miskanta olbrzymiego, *Inżynieria Rol. R.* 11, nr (2007) 87–92.
- [137] W.T. Peterjohn, D.L. Correll, Nutrient dynamics in an agricultural watershed: observations on the role of riparian forest., *Ecology.* 65 (1984) 1466–1475. doi:10.2307/1939127.
- [138] H. Claessens, A. Oosterbaan, P. Savill, J. Rondeux, A review of the characteristics of black alder (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) and their implications for silvicultural practices, *Forestry.* 83 (2010) 163–175. doi:10.1093/forestry/cpp038.
- [139] J. Post-White, E.J. Ladas, K.M. Kelly, Advances in the use of milk thistle (*Silybum marianum*), *Integr. Cancer Ther.* 6 (2007) 104–109. doi:10.1177/1534735407301632.
- [140] J. Andrzejewska, K. Sadowska, S. Mielcarek, Effect of sowing date and rate on the yield and flavonolignan content of the fruits of milk thistle (*Silybum marianum* L. Gaertn.) grown on light soil in a moderate climate, *Ind. Crops Prod.* 33 (2011) 462–468. doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.027.

- [141] A. Karkanis, D. Bilalis, A. Efthimiadou, Cultivation of milk thistle (*Silybum marianum* L. Gaertn.), a medicinal weed, *Ind. Crops Prod.* 34 (2011) 825–830. doi:10.1016/j.indcrop.2011.03.027.
- [142] M. Dorais, D.L. Ehret, A.P. Papadopoulos, Tomato (*Solanum lycopersicum*) health components: From the seed to the consumer, *Phytochem. Rev.* 7 (2008) 231–250. doi:10.1007/s11101-007-9085-x.
- [143] S.J. Dunlop, M.C. Arbestain, P.A. Bishop, J.J. Wargent, Closing the loop: Use of biochar produced from tomato crop green waste as a substrate for soilless, hydroponic tomato production, *HortScience.* 50 (2015) 1572–1581.
- [144] O. Keskinan, M.Z.L. Goksu, M. Basibuyuk, C.F. Forster, Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*), *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 197–200. doi:10.1016/j.biortech.2003.07.011.
- [145] K. Szoszkiewicz, S. Jusik, T. Zgoła, Klucz do oznaczania makrofitów dla potrzeb oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, Poland, 2010.
- [146] O. Adeeyo, O. Oresgun, T. Oladimeji, Compositional Analysis of Lignocellulosic Materials: Evaluation of an Economically Viable Method Suitable for Woody and Non-woody Biomass, *Am. J. Eng. Res.* 4 (2015) 14–19. doi:https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=56ace27964e9b21ed38b4567&assetKey=AS%3A323629718409216%401454170745211.
- [147] The Polish Committee for Standardization, Solid Biofuels–Determination of Moisture Content–Oven Dry Method–Part 2: Total Moisture–Simplified Method; PN-EN ISO 18134-2:2017-03, Warszawa, Poland, 2017.
- [148] The Polish Committee for Standardization, Solid Biofuels. Determination of The Content of Volatile Matter; PN-EN ISO 18123:2016-01, Warszawa, Poland, 2018.
- [149] The Polish Committee for Standardization, Solid Mineral Fuels. Determination of Ash; PN-ISO 1171:2002, Warszawa, Poland, 2002.
- [150] A. Ramirez, R. Ocampo, S. Giraldo, E. Padilla, E. Flórez, N. Acelas, Removal of Cr (VI) from an aqueous solution using an activated carbon obtained from teakwood sawdust: Kinetics, equilibrium, and density functional theory calculations, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020). doi:10.1016/j.jece.2020.103702.
- [151] ISO 1928:2009, Solid mineral fuels — Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value, 2009.
- [152] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 1995–2001. doi:10.1016/S0008-6223(00)00048-8.
- [153] K. Chomiak, S. Gryglewicz, K. Kierzek, J. Machnikowski, Optimizing the properties of granular walnut-shell based KOH activated carbons for carbon dioxide adsorption, *J. CO2 Util.* 21 (2017) 436–443.

doi:10.1016/j.jcou.2017.07.026.

- [154] B. Acharya, I. Sule, A. Dutta, A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing, *Biomass Convers. Biorefinery*. 2 (2012) 349–369. doi:10.1007/s13399-012-0058-y.
- [155] B. Smider, B. Singh, Agronomic performance of a high ash biochar in two contrasting soils, *Agric. Ecosyst. Environ.* 191 (2014) 99–107. doi:10.1016/j.agee.2014.01.024.
- [156] E.B. Son, K.M. Poo, J.S. Chang, K.J. Chae, Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass, *Sci. Total Environ.* 615 (2018) 161–168. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.171.
- [157] M. Fedyna, M. Śliwa, K. Jaroszewska, L. Kępiński, J. Trawczyński, Procedure for the synthesis of ALSBA-15 with high aluminium content: Characterization and catalytic activity, *Microporous Mesoporous Mater.* 292 (2020) 109701. doi:10.1016/j.micromeso.2019.109701.
- [158] V. Hernández-Morales, R. Nava, Y.J. Acosta-Silva, S.A. Macías-Sánchez, J.J. Pérez-Bueno, B. Pawelec, Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups, *Microporous Mesoporous Mater.* 160 (2012) 133–142. doi:10.1016/j.micromeso.2012.05.004.
- [159] G. Gascó, P. Cely, J. Paz-Ferreiro, C. Plaza, A. Méndez, Relation between biochar properties and effects on seed germination and plant development, *Biol. Agric. Hortic.* 32 (2016) 237–247. doi:10.1080/01448765.2016.1166348.
- [160] A. Aboulkas, H. Hammani, M. El Achaby, E. Bilal, A. Barakat, K. El harfi, Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char, *Bioresour. Technol.* 243 (2017) 400–408. doi:10.1016/j.biortech.2017.06.098.
- [161] A.R. Lucaci, D. Bulgariu, I. Ahmad, G. Lisă, A.M. Mocanu, L. Bulgariu, Potential Use of Biochar from Various Waste Biomass as Biosorbent in Co(II) Removal Processes, *Water*. 11 (2019) 1565. doi:10.3390/w11081565.
- [162] I. Michalak, M. Mironiuk, K. Marycz, A comprehensive analysis of biosorption of metal ions by macroalgae using ICP-OES, SEM-EDX and FTIR techniques, *PLoS One*. 13 (2018). doi:10.1371/journal.pone.0205590.
- [163] J.L. Greenwood, T.A. Clason, R.L. Lowe, S.E. Belanger, Examination of endopelagic and epilithic algal community structure employing scanning electron microscopy, *Freshw. Biol.* 41 (1999) 821–828. doi:10.1046/j.1365-2427.1999.00420.x.
- [164] H. Liu, Y. Chen, H. Yang, F.G. Gentili, U. Söderlind, X. Wang, W. Zhang, H. Chen, Hydrothermal carbonization of natural microalgae containing a high ash content, *Fuel*. 249 (2019) 441–448. doi:10.1016/j.fuel.2019.03.004.
- [165] S. Wang, B. Gao, Y. Li, A. Mosa, A.R. Zimmerman, L.Q. Ma, W.G. Harris,

- K.W. Migliaccio, Manganese oxide-modified biochars: Preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead, *Bioresour. Technol.* 181 (2015) 13–17. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.044.
- [166] Y.S. Ho, G. McKay, A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332–340. doi:10.1205/095758298529696.
- [167] D. Bulgariu, L. Bulgariu, Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium(II) from aqueous media: Batch and column studies, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 4525–4533. doi:10.1016/j.jclepro.2015.05.124.
- [168] M. Kiliç, Ç. Kirbiyik, Ö. Çepelioğullar, A.E. Pütün, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 856–862. doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.033.
- [169] L. Sun, D. Chen, S. Wan, Z. Yu, Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids, *Bioresour. Technol.* 198 (2015) 300–308. doi:10.1016/j.biortech.2015.09.026.
- [170] K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 74 (2017) 25–48. doi:10.1016/j.jtice.2017.01.024.
- [171] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of $C\pi$ - Cation interactions, *Water Res.* 37 (2003) 3335–3340. doi:10.1016/S0043-1354(03)00177-5.
- [172] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (2000) 735–742. doi:10.1016/S0043-1354(99)00232-8.
- [173] J.T. Kidgell, R. De Nys, Y. Hu, N.A. Paul, D.A. Roberts, Bioremediation of a complex industrial effluent by biosorbents derived from freshwater macroalgae, *PLoS One.* 9 (2014). doi:10.1371/journal.pone.0094706.
- [174] Z. Liu, B. Lu, B. He, X. Li, L. Wang, Effect of the pyrolysis duration and the addition of zeolite powder on the leaching toxicity of copper and cadmium in biochar produced from four different aquatic plants, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 183 (2019) 109517. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109517.
- [175] T.S. Anirudhan, P.G. Radhakrishnan, Chromium(III) removal from water and wastewater using a carboxylate-functionalized cation exchanger prepared from a lignocellulosic residue, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 268–276. doi:10.1016/j.jcis.2007.08.051.
- [176] Suhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2301–2312. doi:10.1016/j.biortech.2006.08.008.

- [177] I. Okman, S. Karagöz, T. Tay, M. Erdem, Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 138–142. doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.117.
- [178] X. Qu, Y. Liu, C. Zhang, A. Zhu, T. Wang, Y. Tian, J. Yu, B. Xing, G. Huang, Y. Cao, Effect of different pretreatment methods on sesame husk-based activated carbon for supercapacitors with aqueous and organic electrolytes, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 7873–7882. doi:10.1007/s10854-019-01107-4.
- [179] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, W. Wang, Q. Li, Y. Wang, Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 345–353. doi:10.1016/j.cej.2012.09.038.
- [180] L. Zubizarreta, A. Arenillas, J.P. Pirard, J.J. Pis, N. Job, Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 480–490. doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.023.
- [181] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan, in: *Powder Technol.*, 2005: pp. 48–56. doi:10.1016/j.powtec.2005.05.009.
- [182] A. Rozwadowski, Ciśnienie koksovania mieszanek węglowych przygotowanych z komponentów wyraźnie różniących się właściwościami reologicznymi masy plastycznej podczas pirolizy, *Gospod. Surowcami Miner.* 23(2) (2007) 49–63.
- [183] S. Yorgun, N. Vural, H. Demiral, Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 189–194. doi:10.1016/j.micromeso.2009.02.032.
- [184] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [185] D. Pathania, S. Sharma, P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1445–S1451. doi:10.1016/j.arabjc.2013.04.021.
- [186] Q. Zhu, G.D. Moggridge, C. D’Agostino, Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 1223–1233. doi:10.1016/j.cej.2016.07.087.
- [187] E. Lorenc-Grabowska, M.A. Diez, G. Gryglewicz, Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 469 (2016) 205–212. doi:10.1016/j.jcis.2016.02.007.
- [188] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 101 (2007) 388–396. doi:10.1016/j.micromeso.2006.12.007.
- [189] S. Kasaoka, Y. Sakata, E. Tanaka, R. Naitoh, Design of Molecular Sieving

Carbon — Studies on Adsorption of Various Dyes in Liquid Phase—, Nippon Kagaku Kaishi. 1987 (1987) 2260–2266. doi:10.1246/nikkashi.1987.2260.

- [190] S. Sadaka, M.A. Sharara, A. Ashworth, P. Keyser, F. Allen, A. Wright, Characterization of biochar from switchgrass carbonization, *Energies*. 7 (2014) 548–567. doi:10.3390/en7020548.
- [191] E. Kastanaki, D. Vamvuka, A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends, *Fuel*. 85 (2006) 1186–1193. doi:10.1016/j.fuel.2005.11.004.
- [192] A. Magdziarz, M. Wilk, M. Wądrzyk, Pyrolysis of hydrochar derived from biomass – Experimental investigation, *Fuel*. 267 (2020) 117246. doi:10.1016/j.fuel.2020.117246.
- [193] P. Oleszczuk, I. Joško, M. Kuśmierz, Biochar properties regarding to contaminants content and ecotoxicological assessment, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 375–382. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.044.
- [194] S. Liao, B. Pan, H. Li, D. Zhang, B. Xing, Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 8581–8587. doi:10.1021/es404250a.
- [195] W. Tao, W. Duan, C. Liu, D. Zhu, X. Si, R. Zhu, P. Oleszczuk, B. Pan, Formation of persistent free radicals in biochar derived from rice straw based on a detailed analysis of pyrolysis kinetics, *Sci. Total Environ.* 715 (2020). doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136575.
- [196] I. Pranckietienė, R. Dromantienė, V. Smalstienė, D. Jodaugienė, V. Ilona, P. Aurelija, M. Marks, Effect of liquid amide nitrogen fertilizer with magnesium and sulphur on spring wheat chlorophyll content, accumulation of nitrogen and yield*, *J. Elem.* 25 (2020) 139–152. doi:10.5601/jelem.2019.24.2.1742.

7. Dorobek naukowy

Wykaz dorobku naukowego opublikowanego na podstawie badań przeprowadzonych na potrzeby opracowania przedstawionej dysertacji w okresie realizacji doktoratu (lipiec 2018– czerwiec 2020):

Artykuły:

1. Izabela M. Michalak, Sylwia B. Baśladyńska, **Jakub Mokrzycki**, Piotr Rutkowski, *Biochar from a freshwater macroalga as a potential biosorbent for wastewater treatment.*, Water. 2019, vol. 11, nr 7, art. 1390, s. 1-16, <https://doi.org/10.3390/w11071390>.
2. **Jakub Mokrzycki**, Izabela M. Michalak, Piotr Rutkowski, *Tomato green waste biochars as sustainable trivalent chromium sorbents.* Environmental Science and Pollution Research. 2019, s. 1-11, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07373-3>.
3. **Jakub Mokrzycki**, Izabela M. Michalak, Piotr Rutkowski, *Biochars obtained from freshwater biomass - green macroalga and hornwort as Cr(III) ions sorbents.* Biomass Conversion and Biorefinery. 2020, s. 1-13, <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00649-6>.
4. **Jakub Mokrzycki**, Ewa Lorenc-Grabowska, Karolina Kordek-Khalil, Piotr Rutkowski, *Hydrothermal and pyrolytic biochars from waste Milk Thistle (Silybum marianum) extrudates as precursors for production of effective isoproturon adsorbents.* Journal of Water Process Engineering. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101459>.

Komunikaty konferencyjne:

1. **Jakub Mokrzycki**, Piotr Rutkowski, *Influence of pyrolysis conditions on the properties of bio-chars produced from aquatic biomass - algae and hornwort.* W: HERAKLION 2019, 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 26-29 June 2019, Heraklion, Greece. Athens : National Technical University of Athens, 2019. s. 1-2.

2. **Jakub Mokrzycki**, Piotr Rutkowski, *Agricultural waste valorization - pyrolysis and torrefaction of leaves and stems obtained from tomato (*Solanum lycopersicum* L.)*. W: HERAKLION 2019, 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 26-29 June 2019, Heraklion, Greece. Athens : National Technical University of Athens, 2019. s. 1-2.

Prace niezwiązane z tematyką doktoratu:

1. Monika Fedyna, Andrzej Żak, Karolina Jaroszevska, **Jakub Mokrzycki**, Janusz Trawczyński, *Composite of Pt/ALSBA-15+zeolite catalyst for the hydroisomerization of n-hexadecane: The effect of platinum precursor*. Microporous and Mesoporous Materials. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110366>.